E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

R

ianuarie 1976
1
vol. 27 * pag. 1-92

RCBPAU 27(1) 1-92 (1976)

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

Chlorosodium products,
intermediates and organic solvents,
alkylamines, synthetic fatty alcohols,
basic plastics (polystyrene,
polyethylene, P. V. C.),
synthetic rubber butadien—styrene type,
carbon black, pesticides,
Pharmaceutic substances,
original pharmaceutic specialities,
conditioned medicinal drugs, dyestuffs,
intermediates and organic pigments,
synthetic resins, lacquers,
paints,
primers, printing inks,
diluents, plasticizers,
chemical reagents,
soaps, detergents,
cosmetics and perfumery products.

CHIMIMPORTEXPORT

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 4883

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

ianuarie 1976 * 1 * vol. 27 * pag. 1-92

M. FLORESCU
Chimia în cincinalul revoluției tehnico-științifice 1

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU și D. ZĂVOIANU
Structura și reactivitatea amidelor. Asupra căldurii de combustie și de formare a unor amide alfa, beta nesaturate derivate de la acetamidă 4

I. MUJA și I. ZUGRĂVESCU
Alchilarea pseudocumenului cu propilena. III. Studiul cinetic. Stabilirea ecuației vitezei procesului 7

I. VODNÁR
Hidroperoxidarea substanțelor organice la interfața gaz-lichid. IX. Hidroperoxidarea meta- și *p*-terț- butilcumenului 11

V. PETRESCU și S. PETRESCU
Procesul de descărcare a clorului în săruri topite. II. Aspecte experimentale 15

T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, M. VLĂDULESCU și T. VELEA
Influența adaosurilor la electrodepunerea cadmiului din soluții sulfurice 20

M. CONSTANTINESCU
Influența curentului ondulat asupra dizolvării anodice a cromului. I. Influența naturii și concentrației electrolitului 25

L. ONICIU și ȘT. AGACHI
Soluții de automatizare a proceselor din pilele de combustie metanol — aer. I. 28

I. NICOLAE
Analiza exergetică a sistemelor de producție din industria chimică 35

O. IORDACHE
Viteza de coagulare 41

R.I. IATAN și GH. ENE
Considerații asupra dinamicii ciururilor cu ruliu 44

O. RADOVICI și M.V. POPA
Inhibitor de coroziune pentru prevenirea fracturării unor oțeluri de înaltă rezistență mecanică 49

R.C. ZEANA și AL. ZEANA
Cercetări privind epurarea biologică a unor ape uzate cu concentrație ridicată de ioni de calciu 53

P. TOMI, E. IUONAȘ și R. FRĂȚILOIU
Determinarea prin cromatografie gaz — lichid, a unor solvenți folosiți la extracția diolefinelor din fracțiunea C_5. 58

I. I. PANOVICI și C. MANOLIU
Dozarea acidității de tip Lewis prin absorbție de acetat de etil cu ajutorul spectrofotometriei de absorbție în infraroșu 62

GR. POPA, A.F. DĂNEȚ și M. AVRIGEANU
Determinarea constantelor de disociere ale unor monoxime heteroaromatice 65

G. KALMUȚCHI
Metode moderne de analiză a produselor petroliere 67

D. OPRESCU, ȘT. IMREH, M. BRĂILOI și D. BUCUR
Complecși tiocianatocromici în analiza chimică. Determinarea spectrofotometrică a scopolaminei cu analogii sării lui Reinecke 71

GH. BALICA și IL. VLĂDOIU
Noi aplicații ale unor derivați a (oxinei) 8-hidroxichinolinei în chimia analitică. IV. Contribuții la identificarea PAH-ului prin cromografia pe hîrtie 73

Noutăți din chimie 64
Perfecționare profesională: Reactoare chimice în sistem omogen 74
Noutăți pe meridiane 80
Cronică 10, 92
Documentare 86
Recenzii 48
Brevete 14, 19, 27, 40, 57, 70

COPERTA: Produse chimice românești pentru export. Dana de încărcare din portul Constanța.

CONTENTS

M. FLORESCU
Chemistry in the Five-Year Plan of the Technical-Scientific Revolution. 1

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, D. ZĂVOIANU
The Structure and Reactivity of Amides. Concerning the Combustion-and Formation Heat of Some Unsaturated Alpha, Beta Amides Derived from Acetamide 4

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU
The Alkylation of Pseudocumen with Propylene. III. The Kinetic Study 7

I. VODNÁR
The Hydroperoxidation of Organic Substances at the Gas-Liquid Interface. IX. The Hydroperoxidation of Meta- and p-tert-Butylcumene 11

V. PETRESCU, S. PETRESCU
The Discharge Process of Chlorine in Melted Salts. II. Experimental Aspects 15

T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, M. VLĂDULESCU, T. VELEA
The Influence of Additions on the Electrodepositing of Cadmium from Sulphuric Solutions 20

M. CONSTANTINESCU
The Influence of Undulated Current on the Anodic Dissolution of Chromium. I. The Influence of the Nature and Concentration of the Electrolyte 25

L. ONICIU, ST. AGACHI
Automation Solutions for the Processes in the Methanol-Air Combustion Piles. I. 28

I. NICOLAE
The Exergetic Analysis of the Production Systems in Chemical Industry 35

O. IORDACHE
The Coagulation Speed 41

R. I. IATAN, GH. ENE
Considerations concerning the Dynamics of Rolling Screens 44

O. RADOVICI, M.V. POPA
Corrosion Inhibitor for Preventing the Fracturing of Some Steels with High Mechanical Resistance 49

R.C. ZEANA, AL. ZEANA
Studies concerning the Biological Treatment of Used Waters with High Calcium Ion Concentration 53

P. TOMI, E. IUONAŞ, R. FRĂŢILOIU
The Determination by Gas-Liquid Chromatography of Some Solvents Used in the Extraction of Diolefines from the C_5 Fraction 58

I. PANOVICI, C. MANOLIU
The Determination of the Lewis-Type Acidity by Ethyl Acetate Adsorption by Means of Infrared Adsorption Spectrophotometry 62

GR. POPA, A.F. DĂNEŢ, M. AVRIGEANU
The Determination of Dissociation Constants of Some Heteroaromatic Monoximes. 65

G. KALMUŢCHI
Modern Analysis Methods for Oil Products 67

D. OPRESCU, ST. IMREH, M. BRĂILOI, D. BUCUR
Thiocyanatochromic Compounds in the Chemical Analysis. The Spectrophotometric Determination of Scopolamine with the Analogues of the Reinecke Salt 71

GH. BALICA, IL. VLĂDOIU
New Applications of Some Derivates of (Oxine) 8-Hydroxiquinoline in Analytical Chemistry. IV. Contributions to the Identification of p-Aminohipuric Acid by Paper Chromatography 73

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ
Химия в пятилетке научнотехнической революции 1

И. ЧЮКАЗАНУ, В. ДОГАРУ, Д. ЗЭВОЯНУ
Строение и реактивность амидов. О теплоте сгорания и реакции некоторых β ненасыщенных -амидов, производных ацетамидов 4

И. МУЖА, И. ЗУГРЭВЕСКУ
Алкилирование псевдокумола пропиленом. III. Кинетические данные 7

И. ВОДНАР
Гидроперокисление органических веществ в пограничном слое газ-жидкость. IX. Гидроперокисление мета- и п-терц-бутилкумола 11

В. ПЕТРЕСКУ, С. ПЕТРЕСКУ
Процесс разряжения хлора в плавленых солях. II. Экспериментальные данные 15

Т. СЕГЭРЧАНУ, А. КОРНЯ, М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. ВЕЛЯ
Влияние примесей на электроосаждение кадмия из сернокислотных растворов 20

М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Влияние волнистого тока на анодное растворение хрома. I. Влияние природы и концентрации электролита 25

Л. ОНИЧУ, С. АГАКИ
Решение вопросов автоматизации процессов в топливных ячейках метанол-воздух. I 28

И. НИКОЛАЕ
Экзергетический анализ производственных процессов в химической промышленности 35

О. ЙОРДАКЕ
Скорость свертывания 41

Р. И. ЯТАН, Г. ЕНЕ
О динамике грохотов с боковой качкой 44

О. РАДОВИЧ, М. В. ПОПА
Ингибитор коррозии для предотвращения разрыва некоторых высокопрочных сталей. I. 49

Р. К. ЗЕАНА, А. ЗЕАНЭ.
Исследование биологической очистки сточных вод с большим содержанием ионов кальция 53

Р. ТОМИ, Е. ЮОНАШ, Р. ФРЭЦИЛОЮ
Определение некоторых растворителей, применяемых для экстракции диолефинов из фракций C_5, путем газожидкостной хроматографии 58

И. ПАНЕВИЧ, К. МАНОЛИУ
Определение кислотности типа Льюс этилацетатной асорбцией, при помощи абсорбционной ИК-спектрометрии 62

ГР. ПОПА, А. Ф. ДЭНЕЦ, М. АВРИДЖАНУ,
Определение констант диссоциации некоторых гетерогенных моноксим 65

Г. КАЛМУЦКИ
Современные методы анализа нефтепродуктов 67

Д. ОПРЕСКУ, СТ. ИМРЕХ, М. БРЭИЛОИ, Д. БУКУР
Тиоцианохромистые комплексные соединения в химическом анализе. Спектрофотометрическое определение скополамина аналогами соли Рейнеке 71

Г. БАЛИКА, И. ВЛЭДОЮ
Новые области применения некоторых производных (оксин)-8-гидроксихинолина в аналитической химии. IV. Вклад к идентификации параамингипуровой кислоты хроматографией на бумаге 73

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

M. FLORESCU

Die Chemie im Fünfjahrplan der technisch-wissenschaftlichen Revolution 1

I. CIOCĂZANU, V. DOGARU, D. ZĂVOIANU

Struktur und Reaktivität der Amide. Über die Heiz- und Bildungswärme einiger vom Azethylen abgeleiteten ungesättigten α, β-Amide 4

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU

Alkylierung des Pseudokumens mit Propylen. III. Kinetische Untersuchung 7

I. VODNÁR

Hydroperoxydierung organischer Stoffe an der Gas-Flüssig-Interfferenz. IX. Hydroperoxydierung des Meta-und p-Terzbuthylkumens 11

V. PETRESCU, S. PETRESCU

Entladungsprozess des Chlors in geschmolzenen Salzen. II. Experimentelle Aspekte 15

T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, M. VLĂDULESCU, T. VELEA

Einfluss der Zusätze auf elektrische Ablagerung des Kadmiums aus Schwefellösungen 20

M. CONSTANTINESCU

Einfluss des Wellenstroms auf die anodische Auflösung des Chroms. I. Einfluss der Herkunft und der Konzentration des Elektrolyts. 25

L. ONICIU, ST. AGACHI

Lösungen zur Automation der Prozesse in Brennzellen Methanol-Luft. I. 28

I. NICOLAE

Exergetische Analyse der Produktionssysteme in der chemischen Industrie 35

O. IORDACHE

Koagulationsgeschwindigkeit 41

R. I. IATAN, GH. ENE

Betrachtungen über die Dynamik der Schwingungssiebe 44

O. RADOVICI, M. V. POPA

Korrosionshemmstoff für die Bruchvorbeugung einiger Stähle von hoher mechanischer Festigkeit 49

R.C. ZEANA, AL. ZEANA

Untersuchungen über die biologische Reinigung von Abwasser mit hoher Konzentration an Kalziumionen 53

P. TOMI, E. IUONAŞ, R. FRĂŢILOIU

Bestimmung durch Gas-flüssig-Chromatographie, einiger in Gewinnung von Biolefinen aus der C_5 – Fraktion angewandten Lösungsmittel 58

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Bestimmung der Azidität Typ Lewis durch Äthylazetatabsorbtion mittels Absorbtionsspektrophotometrie in IR 62

GR. POPA, A.F. DĂNEŢ, M. AVRIGEANU

Bestimmung der Dissoziationskonstante einiger heteroaromatischen Monoxime 65

G. KALMUŢCHI

Moderne Analysemethoden der Erdölerzeugnisse 67

D. OPRESCU, ST. IMREH, M. BRĂILOI, D. BUCUR

Thiozyanatochromatische Komplexverbindungen in der chemischen Analyse. Spektrophotometische Bestimmung des Skopolamins mit Analogverbindungen des Reinecke-Salzes 71

GH. BALICA, IL. VLĂDOIU

Neue Anwendungen einiger Derivate des (Oxins) 8-Hydroxichinolins in analytischer Chemie. IV. Beiträge zur Identifizierung der p-Aminohipursäure durch Papierchromatographie 73

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

M. FLORESCU

La chimie dans le plan quinquennal de la révolution technico-scientifique 1

I. CIOCAZANU, V. DOGARU, D. ZĂVOIANU

La structure et la réactivité des amides. Au sujet de la chaleur de combustion et de formation de certaines amides alpha, béta non-saturées dérivées de l'acétamide 4

I. MUJA, I. ZUGRĂVESCU

L'alkylation du pseudocumen avec le propylène. III. Etude cinétique 7

I. VODNÁR

L'hydropéroxydation des substances organiques à l'interface gaz-liquide. IX. L'hydropéroxydation du méta- et du p-tert-butylcumen 11

V. PETRESCU, S. PETRESCU

Le processus de décharge du chlore dans des sels fondus. II. Aspects expérimentaux 15

T. SEGĂRCEANU, A. CORNEA, M. VLĂDULESCU, T. VELEA

L'influence des adjonctions sur le dépôt électrique du cadmium des solutions sulfuriques 20

M. CONSTANTINESCU

L'influence du courant ondulé sur la dissolution anodique du chrome. I. L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte 25

L. ONICIU, ST. AGACHI

Solutions pour l'automatisation des processus des piles de combustion méthanol-air. I. 28

I. NICOLAE

L'analyse exergétique des systèmes de production dans l'industrie chimique 35

O. IORDACHE

La vitesse de coagulation 41

R. I. IATAN, GH. ENE

Considérations sur la dynamique des tamis à roulis 44

O. RADOVICI, M. V. POPA

Inhibiteur de corrosion pour prévenir la fracturation de certains aciers à haute résistance mécanique 49

R.C. ZEANA, AL. ZEANA

Recherches sur l'épuration biologique de certaines eaux usées à concentration élevée en ions de calcium 53

P. TOMI, E. IUONAŞ, R. FRĂŢILOIU

La détermination par chromatographie gaz-liquide de certains solvants utilisés à l'extraction des dioléfines de la fraction C_5 58

I. PANOVICI, C. MANOLIU

Le dosage de l'acidité du type Lewis par adsorption d'acétate d'éthyl au moyen de la spectrophotométrie d'adsorption en infra-rouge 62

GR. POPA, A.F. DĂNEŢ, M. AVRIGEANU

La détermination des constantes de dissociation de certaines monoximes hétéroaromatiques 65

G. KALMUŢCHI

Méthodes modernes d'analyse des produits pétroliers 67

D. OPRESCU, ST. IMREH, M. BRĂILOI, D. BUCUR

Complexes thiocyanatochromiques dans l'analyse chimique. La détermination spectrophotométrique de la scopolamine avec les analogues du sel de Reinecke 71

GH. BALICA, IL. VLĂDOIU

Nouvelles applications de certains dérivés de (l'oxine) 8-hydroxiquinoline en chimie analytique. IV. Contributions à l'identification de l'acide p-aminohipur par chromatographie sur papier 73

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Întrecerea socialistă pentru depășirea planului pe anul 1976, pentru înfăptuirea cu deplin succes a întregului cincinal

CHEMAREA COMBINATULUI CHIMIC-CRAIOVA

adresată tuturor unităților din industria chimică

Marile succese obținute în cincinalul 1971—1975 demonstrează uriașa capacitate creatoare a poporului nostru pentru transpunerea în viață a Programului partidului de ridicare economică și socială a patriei. La aceste înfăptuiri și-a adus contribuția și colectivul de chimiști de pe platforma Craiovei, care a îndeplinit cu 52 zile înainte de termen sarcinile cincinalului, realizînd peste prevederi o producție globală în valoare de 355 milioane lei.

Angajat în întrecerea socialistă cu întreaga sa capacitate colectivul nostru a depășit sarcinile de plan pe 1975 cu 76 milioane lei la producția globală, cu 14 milioane lei la producția-marfă, iar la export cu 20,5 milioane lei valută.

Animat de dorința de a contribui la realizarea și depășirea planului pe 1976, colectivul de muncitori, ingineri și tehnicieni din Combinatul chimic-Craiova, sub conducerea organizației de partid, cheamă la întrecere unitățile din industria chimică și se angajează să realizeze:

● **depășirea sarcinilor de plan la producția globală cu 30 milioane lei și la producția marfă cu 25 milioane lei, concretizate în următoarele produse:**

2 300 tone îngrășăminte cu azot substanță activă;
2 000 tone îngrășăminte complexe substanță activă;
360 tone catalizatori pentru amoniac;
200 tone acetat de butil;
700 tone Nm^3 oxigen tehnic;
3 000 tone amoniac;
10 milioane lei piese schimb și utilaje;

● **creșterea productivității muncii peste sarcina planificată cu 5 000 lei pe lucrător;**

● **realizarea unui beneficiu peste sarcina de plan de 6 milioane lei;**

● **reducerea cheltuielilor de producție cu 6 milioane lei, din care cheltuieli materiale cu 4 milioane lei,** prin economisirea a: 100 tone amoniac pentru acetilenă, 100 tone amoniac pentru nitrocalcar, 150 tone acetaldehidă pentru butanol, 30 tone metal, 8 000 tone combustibil convențional, 9 milioane kilowați/oră;

● **depășirea planului la export cu 5,5 milioane lei valută.**

Printr-o mai bună folosire a capacității creatoare a cadrelor proprii, intensificarea activității de cercetare științifică și aplicarea în producție a rezultatelor cercetării se vor obține:

● **realizarea peste plan a 150 repere piese de schimb, menite să înlocuiască importul;**

● **realizarea a cinci produse noi: catalizatori pentru conversia oxidului de carbon de joasă temperatură, catalizatori pentru metanizare, 3 sortimente noi de îngrășăminte chimice lichide;**

● **valorificarea deșeului de azotat de calciu rezultat la producerea îngrășămintelor complexe;**

● **îmbunătățirea tehnologiei de fabricație a butanolului;**

● **scurtarea cu două trimestre a perioadei de atingere a parametrilor proiectați la instalația N.P.K.**

● **prin folosirea potențialului creator al colectivelor din secții, vom moderniza instalațiile de catalizatori de amoniac nr. 1 și de alcool polivinilic;**

● **creșterea ponderii produselor de calitate superioară cu 1 la sută față de sarcina planificată;**

● **printr-o mai bună organizare și pregătire a lucrărilor vom reduce cu 5 la sută timpul planificat pentru executarea reviziilor generale;**

● **indicele de utilizare a timpului de lucru maxim disponibil va crește la 98 la sută.**

Ridicînd pe o treaptă superioară responsabilitatea conducătorilor locurilor de muncă, exigența instruirii și acțiunile de propagandă și control, vom crea un cadru tehnico-organizatoric superior pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă prin:

● captarea prafului la instalația de măcinare a calcarului din cadrul secției II de îngrășăminte;

● diminuarea poluării fonice la instalațiile din cadrul secției I îngrășăminte;

● echiparea mașinilor unelte cu dispozitive omologate;

● amenajarea unui stand pentru încercarea covoarelor electroizolante;

● prin munca politică-educativă și organizatorică vom imprima întregului colectiv o înaltă responsabilitate socială pentru a aduce o contribuție activă la rezolvarea problemelor. În vederea înfrumusețării locurilor de muncă vom presta cel puțin 128 000 ore de muncă patriotică.

Sîntem convinși că toate colectivele de muncă din industria chimică vor primi cu însuflețire chemarea la întrecere și vor răspunde prin fapte pentru înflorirea chimiei românești și dezvoltarea economiei naționale.

Secretarul
comitetului de partid
PETRE ANDRIȚOIU

Președintele
comitetului sindicatului
CONSTANTIN POPESCU

Președintele
consiliului oamenilor muncii
ing. POPA OLIVIU

Secretarul comitetului U.T.C.
NICOLAE CRĂCIUN

MIHAIL FLORESCU
Ministrul Industriei Chimice

Chimia în cincinalul revoluției tehnico-științifice

Experiența anilor construcției socialiste, puternic amplificată în ultimele două cincinale, a demonstrat cu prisosință că dezvoltarea în ritmuri înalte a industriei reprezintă o necesitate obiectivă pentru țara noastră, condiția esențială determinantă pentru avîntul impetuos al întregii vieți economice și sociale. Ritmul superior de creștere a producției industriale în cincinalul 1971—1975 a asigurat sporirea contribuției diferitelor ei ramuri și subramuri la înzestrarea cu o tehnică modernă a noilor obiective și capacități productive puse în funcțiune, la dinamizarea substanțială a comerțului exterior.

„Producția industrială globală — sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu la recenta sesiune a Marii Adunări Naționale — a crescut în decursul cincinalului cu 84% în raport cu cea realizată în anul 1970, realizîndu-se un ritm de dezvoltare superior prevederilor înscrise în Directivele Congresului al X-lea".

Ritmul înalt de creștere din cincinalul trecut a permis obținerea unor sporuri anuale ale producției industriale pe locuitor — la principalele produse — apropiate de cele ale țărilor avansate economic, înregistrîndu-se astfel noi progrese pe calea reducerii decalajului față de acestea. Dezvoltarea în ritm susținut a industriei, în primul rînd a sectoarelor care asigură valorificarea eficientă a resurselor materiale și de muncă — construcția de mașini, chimia, metalurgia —, a stimulat puternic promovarea largă a progresului tehnico-științific în întreaga economie.

Bilanțul celui mai complex program de dezvoltare a chimiei românești

Sarcinile cincinalului 1971—1975 au constituit cel mai complex program de dezvoltare pe care l-a avut industria chimică românească, eforturile fiind îndreptate spre dezvoltarea cu precădere a subramurilor cu tehnicitate ridicată, tehnologie modernă și grad superior de valorificare și prelucrare a bogățiilor naturale. Accentul a fost pus, îndeosebi, pe programul sectoarelor de care depind chimizarea agriculturii, industria polimerilor sintetici destinată producției bunurilor de consum și a produselor auxiliare de mic tonaj.

În raport cu anul 1970, în 1975 industria noastră chimică a înregistrat un spor la producția globală de 2,1 ori și un ritm mediu de 16%, ritm superior celui prevăzut pentru creșterea industriei în ansamblu, care a fost de 13,1%. Creșteri importante de producție au fost înregistrate la îngrășăminte chimice și la pesticide, la produse macromoleculare de bază, la materiale plastice și rășini sintetice, la fire și fibre sintetice. O deosebită dezvoltare în cadrul acestora din urmă au cunoscut-o firele și fibrele de tip poliesteric, a căror producție a sporit de patru ori.

Un salt calitativ s-a făcut în producția unor chimicale de mic tonaj, cum sînt medicamentele, coloranții, pigmenții organici, auxiliarii, și s-a observat o diversificare accentuată în sectorul mărfurilor destinate fondului pieții, și anume: produsele chimico-casnice, articolele din materiale plastice și cauciucuri, fabricîndu-se o gamă largă de sortimente.

În anii 1971—1975 volumul investițiilor din chimie a totalizat circa 17% din totalul investițiilor destinate industriei, asigurîndu-se punerea în funcțiune a peste 680 de capacități industriale, dintre care 177 de capacități și obiective în 1975 — aspect deosebit de important legat de realizarea ritmurilor și nivelurilor prevăzute pentru industria chimică.

Ceea ce a caracterizat în mod deosebit chimia cincinalului 1971—1975, pe lîngă sporul cantitativ, a fost saltul de natură calitativă înregistrat în mai multe domenii principale. Cîteva cifre de bilanț sînt grăitoare: productivitatea muncii a sporit în ultimul an cu 42% față de 1970; ponderea produselor de calitatea I și superioară din valoarea totală a producției a crescut la 88,9%, față de 84% în 1970; aproximativ 60% din sporul producției industriale se obține astăzi pe seama creșterii productivității muncii; 26,8% din valoarea producției industriale a anului 1975 s-a realizat pe baza produselor noi și reproiectate.

Marile înfăptuiri ale chimiei din ultimul deceniu, cel mai însemnat din întreaga istorie a economiei românești, au fost posibile datorită sprijinului efectiv și eficient al cercetării științifice și tehnologice. Numai în ultimul plan cincinal s-au valorificat peste 260 de cercetări chimice, care au adus o economie la import de 7,8 miliarde lei. În anul 1974, de exemplu, mai mult de un sfert din producția industriei chimice a fost obținut pe baza cercetărilor proprii, multe dintre ele formînd obiectul unor brevete înregistrate în țară și peste hotare.

Noi procedee tehnologice moderne și-au făcut loc pe platformele industriei chimice. Dintre acestea remarcăm: obținerea benzenului prin dezalchilarea toluenului; realizarea metanolului prin procedeul de joasă presiune; fabricarea amoniacului prin procedeul catalitic de conversie a oxidului de carbon de joasă temperatură și metanizarea de CO și CO_2; recuperarea avansată a căldurii sub formă de abur în parametri înalți; folosirea compresoarelor centrifugale sau rotative; obținerea clorurii de vinil bazată pe procedeul mixt de clorurare și oxiclorurare a etilenei; fabricarea etilenbenzenului din etilenă și benzen ș.a.

Locul zece în lume, ocupat de chimia românească în ceea ce privește producția globală, a făcut posibilă participarea tot mai intensă la schimburile internaționale, la acțiunea de cooperare cu alte țări. Exportul de produse chimice a sporit în anul 1975 de 3,6 ori față de 1970. Peste 700 de produse chimice românești și, în primul rînd, produsele sodice, carbidul, fenolul, metanolul, negrul de fum, cu înaltă pondere în exportul mondial de chimicale, au fost prezente în aproape 100 de țări din întreaga lume. Totodată, Ministerul Industriei Chimice a întreținut relații de cooperare la nivelul anului trecut cu aproape 80 de țări, o pondere deosebită în această perioadă revenind acțiunilor de colaborare cu țările socialiste. O activitate susținută s-a depus totodată pentru extinderea și diversificarea relațiilor cu țări în curs de dezvoltare economică din Asia, Africa, America Centrală și America de Sud, Australia și Noua Zeelandă. La finele anului trecut și începutul acestui an s-au înregistrat tratative de cooperare cu numeroase țări capitaliste dezvoltate: 54 de acțiuni, dintre care 25 sub formă de societăți mixte și de producție și comercializare.

1976 — cel mai înalt ritm de creștere în industria chimică

Congresul al XI-lea al partidului a deschis în fața întregii țări o vastă perspectivă de muncă și creație, de noi realizări economice și sociale, de ridicare a nivelului de trai al maselor largi populare. „Noul cincinal 1976—1980 — arăta tovarășul Nicolae Ceaușescu la expunerea prezentată la Marea Adunare Națională din decembrie 1975 — prevede dezvoltarea în continuare, în ritm înalt, a economiei naționale, sporirea și modernizarea producției industriale și agricole, creșterea eficienței întregii activități economice. El asigură transpunerea cu succes

în viață a Directivelor Congresului al XI-lea al partidului privind trecerea într-o nouă etapă a operei de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate. El va asigura creșterea și modernizarea bazei tehnico-materiale a societății, valorificarea mai înaltă a potențialului economic, amplasarea rațională a forțelor de producție pe întreg teritoriul țării. Va fi continuată cu fermitate politica de industrializare socialistă pe baza cuceririlor științei și tehnicii moderne; se va realiza modernizarea întregii agriculturi".

Însuflețite de cuvîntul secretarului general al partidului, colectivele de muncă din industria chimică au pășit din prima lună a acestui an la realizarea marilor sarcini care le stau în față. În comparație cu realizările din 1975, planul pe 1976 prevede o creștere a producției Ministerului Industriei Chimice cu 19,9%, iar participarea industriei chimice la întreaga producție industrială a țării va fi în acest an de 13%.

Sarcinile industriei chimice pentru anul 1976 sînt corelate cu cerințele sporite de produse chimice, determinate de dezvoltarea economiei, de lărgirea și diversificarea exportului.

Creșteri mari de producție sînt prevăzute îndeosebi la materiale plastice, cauciuc sintetic și anvelope, precum și la produse sodice, îngrășăminte chimice și antidăunători, produse ale chimiei de sinteză fină.

Continuîndu-se prelucrarea superioară a țițeiului și a gazelor naturale, industria petrochimică rămîne și în 1976, cel mai dinamic sector al industriei chimice. Diversificarea producției este reflectată prin noile produse petrochimice și noile sortimente de medicamente, coloranți, cosmetice, lacuri și vopsele etc., prevăzute a se asimila și introduce în fabricație în 1976.

Planul Ministerului Industriei Chimice pe anul 1976 este rodul unor largi acțiuni care urmăresc mai buna valorificare a resurselor proprii de materii prime, punerea în evidență a rezervelor interne ale întreprinderilor, valorificarea cercetărilor realizate în institutele și laboratoarele departamentale, punerea în valoare a capacității tehnice a lucrătorilor din industria chimică, o largă consultare în vederea satisfacerii necesarului marilor beneficiari ai industriei chimice.

Pentru realizarea nivelelor prevăzute pentru anul 1976, preocuparea principală a ministerului o constituie continuarea acțiunilor începute în vederea creării condițiilor de realizare integrală a planului de investiții, al cărui volum este cu 40% mai mare ca în 1975. Pentru asigurarea intrării în funcțiune în termen a investițiilor planificate pentru anul 1976, s-au luat măsuri de intensificarea elaborării și aprobării studiilor tehnico-economice pentru lucrările noi prevăzute în 1976.

1976–1980 – cincinalul înaltei eficiențe economice în industria chimică

Odată cu anul 1976 am pășit în cincinalul revoluției tehnico-științifice, al afirmării largi a cuceririlor celor mai avansate ale cunoașterii în toate ramurile și sectoarele industriei românești. În etapa 1976–1980, cea mai mare parte din obiectivele de investiții planificate vor fi asigurate cu tehnologii noi și reproiectate, de concepție proprie, o pondere însemnată, de circa 30%, revenind ramurii chimiei.

Capacitățile și obiectivele prevăzute a fi amplasate în perioada 1976–1980 pe noi platforme unde industria chimică nu a fost prezentă pînă azi, vor contribui odată cu creșterea și îmbunătățirea repartizării teritoriale a industriei chimice și la ridicarea economico-socială a unor regiuni ale țării mai puțin industrializate.

La amplasarea noilor obiective se ține seamă de locul de producere a materiilor prime necesare, de integrarea tehnologică a platformelor chimice existente, de gradul de ocupare a suprafețelor unităților, urmărindu-se optimizarea influenței tuturor factorilor care duc în final la sporirea eficienței economice a investițiilor.

Potrivit exigențelor „cincinalului afirmării cu putere a revoluției tehnico-științifice în toate sectoarele de activitate din România" se urmărește amplificarea puternică a aportului științei la înfăptuirea obiectivelor planificate. Semnificativ pentru dimensiunile acestei sarcini este faptul că aproximativ 90% din tehnologiile ce se vor aplica în perioada 1976–1980 în industria chimică, sînt asigurate de cercetarea românească, pe bază de concepție proprie, sau de reproduceri ale tehnologiilor din import. Aceasta atestă nivelul științific înalt al cadrelor care lucrează în domeniul respectiv, orientarea fermă a activității unităților de cercetare din cadrul Institutului central de cercetări chimice spre nevoile concrete ale dezvoltării acestei ramuri industriale.

Roadele colaborării strînse dintre cercetare și proiectare se materializează în numeroase exemple pozitive. Amintim dintre acestea proiectarea unor instalații, de înaltă tehnicitate, cum sînt cele de cauciuc poliizoprenic și polibutadienic de pe platforma petrochimică Brazi, de cauciuc stirenbutadienic de la Borzești, de piroliză, de etilbenzen și de stiren de la Combinatul petrochimic-Teleajen. La Complexul petrochimic de la Năvodari toate instalațiile se vor realiza pe bază de inginerie românească, liniile tehnologice de producere concomitentă a stirenului și propenoxidului, cele de fabricare a propilenglicolului, benzenului, etilenoxidului remarcîndu-se prin gradul lor de noutate tehnică.

O trăsătură caracteristică generală a instalațiilor și liniilor tehnologice care se vor construi în actualul cincinal este eficiența economică înaltă obținută prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și energie, scăderea costurilor lucrărilor de construcții-montaje, creșterea gradului de ocupare a spațiilor construite, precum și reducerea substanțială a importurilor.

Institutul Central de Cercetări Chimice împreună cu institutele de cercetare și proiectare au elaborat programe privind: crearea de noi materiale și înlocuitori sintetici; perfecționări și îmbunătățiri la instalațiile tehnologice pentru reducerea consumurilor de energie ca atare și de materii prime energetice; recuperarea resurselor energetice secundare în condiții economice; definitivarea cercetărilor și a unor tehnologii privind valorificarea eficientă a unor minereuri sărace cum sînt: nisipurile titanifere, minereurile de potasiu, alumino-silicații, concentratele sărace de sulfuri metalice complexe (Cu, Zn, Pb).

Pentru creșterea eficienței cercetării și rapida ei industrializare este asigurată coordonarea de către Institutul central de cercetări chimice a întregii activități desfășurate de institutele departamentale de cercetare și proiectare tehnologică și din centralele industriale.

Totodată, realizarea cercetării și proiectării tehnologice pentru marile instalații în termene cît mai scurte implică neapărat ca lucrările de laborator și în pilotul industrial să se desfășoare permanent sub controlul consiliilor științifice din institute și al consiliilor oamenilor muncii din centrale.

Pornind de la obiectivul principal al întregii dezvoltări economice în actualul cincinal, de a răspunde necesităților economiei naționale în condițiile unei creșteri substanțiale a eficienței, mijloacele materiale și financiare puse la dispoziția industriei chimice sînt orientate cu prioritate spre sectoarele în care se realizează o prelucrare cît mai ridicată a materiilor prime de bază, o utilizare complexă și cît mai eficientă a acestora, concomitent cu diversificarea produselor chimice. În acest cadru, petrochimia rămîne în continuare sectorul pivot al industriei chimice, gradul de chimizare a gazului metan și a fracțiunilor petroliere lichide și gazoase urmînd a se dubla în 1980 față de 1975.

Producția industriei chimice va crește în perioada 1976–1980 de două ori, într-un ritm mediu anual de peste 14%, astfel încît valoarea producției globale prevăzute va depăși întreaga valoare a producției realizate de această industrie în cele cinci cincinale anterioare.

Un accent deosebit se pune pe subramurile industriei chimice destinate agriculturii. Producția de îngrășăminte va crește de peste 2,4 ori, astfel încît la sfîrșitul cincinalului se vor livra agriculturii aproximativ 280 kg substanță activă la un hectar de teren agricol, similar cu țările cu agricultură dezvoltată. Producția de pesticide și ierbicide va spori substanțial, fabricîndu-se sortimente cu caracter selectiv, fără remanență pentru om și animale, precum și pentru mediul înconjurător.

Subramură de vîrf a industriei chimice, producția de materiale plastice și rășini sintetice va crește pînă în 1980 de aproape 3 ori. Se are în vedere diversificarea producției polimerilor de mic tonaj, în special a copolimerilor vinilici, stirenici, acrilici și olefinici. Totodată, se va extinde gama de rășini pentru lacuri și vopsele, pentru turnătorii, schimbători de ioni, auxiliari pentru industria textilă ș.a.

Triplarea producției de cauciuc sintetic în 1980 față de 1975 și producerea unor sortimente noi, rod al cercetărilor proprii, cum sînt cauciucurile stereospecifice poliizoprenic și polibutadienic, fac ca producția de cauciuc sintetic să ajungă în țara noastră la 14 kg pe locuitor, depășind nivelul unor țări industrializate din Europa.

Prin creşterea producţiei de fire şi fibre chimice de peste două ori la nivelul anului 1980, ţara noastră se va apropia de producţia pe locuitor a unor ţări dezvoltate.

Sarcini importante sînt prevăzute în domeniul chimiei de sinteză fină şi de mic tonaj, cum sînt medicamentele, coloranţii şi pigmenţii organici, produsele cosmetice, auxiliarii pentru industria textilă, pielărie, materiale plastice ş.a. Producţia de coloranţi, de exemplu, în 1980, va atinge 0,720 kg pe locuitor, situîndu-se peste nivelul unor ţări industriale înaintate.

Acestea reprezintă numai cîteva exemple, în contextul dezvoltării pe care o vor cunoaşte principalele subramuri şi grupe de produse chimice în actualul cincinal, la finele căruia chimia şi construcţia de maşini vor cuprinde jumătate din producţia industrială a ţării. Totodată, maşinile, utilajele şi produsele chimice vor deţine în 1980 o pondere de aproape 50% în volumul exporturilor faţă de 29,8% în 1970.

Potrivit indicaţiilor tovarăşului Nicolae Ceauşescu, în actualul cincinal producţia de utilaje tehnologice pentru industria chimică va cunoaşte o puternică dezvoltare. Ca urmare, se va intensifica activitatea din acest domeniu şi în institutele noastre de specialitate, astfel încît peste 80% din totalul utilajelor destinate noilor obiective şi capacităţi vor fi realizate în ţară, avînd ca bază proiecte întocmite de specialiştii noştri. Numeroase tehnologii vor fi realizate astfel integral în ţară, atît în ceea ce priveşte fabricaţia, cît şi construcţia utilajelor, cum sînt, bunăoară, cele de sodă grea de la Govora, carbonat de calciu de la Piatra Neamţ, pigmenţi organici de la Oradea, săruri de cadmiu şi altele.

O sarcină de o mare răspundere: pregătirea forţei de muncă

Atingerea măreţelor obiective ale actualului cincinal este legată indisolubil de pregătirea majoră a forţei de muncă la toate eşaloanele vastului edificiu al chimiei româneşti. În acest scop, încă din anul trecut, ministerul nostru în colaborare cu Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului a adoptat o serie de măsuri pentru îmbunătăţirea pregătirii inginerilor şi subinginerilor chimişti şi a chimiştilor, în domeniul mecanicii, precum şi al electrotehnicii, electronicii şi conducerii automate a instalaţiilor chimice, sporindu-se atît orele de curs destinate acestor domenii, cît, mai ales, şi cele ale aplicaţiilor şi lucrărilor practice. De asemenea, la şcolile profesionale şi la liceele de specialitate continuă mărirea numărului lucrărilor practice aplicate în atelierele şi laboratoarele şcolare.

Programul special de inginerie chimică organizat de centrul propriu de perfecţionare şi facultăţile de profil din învăţămîntul superior va fi amplificat astfel încît să cuprindă în învăţămîntul postuniversitar circa 1000 de cadre care se vor specializa în domenii de cea mai mare actualitate.

O problemă ce urmează a fi rezolvată în acest cincinal o constituie îmbunătăţirea bazei materiale a unităţilor de învăţămînt, astfel încît să se poată realiza un proces de pregătire modern, în strînsă legătură cu nevoile producţiei, cercetării şi proiectării. Toate liceele de profil, laboratoarele şi atelierele, mai ales cele tehnologice, vor fi dotate corespunzător, sporindu-se numărul unităţilor de microproducţie.

În actualul cincinal va avea loc un eveniment deosebit în acest domeniu, tocmai în scopul îndeplinirii programului amintit, şi anume, crearea Centrului naţional de chimie la Bucureşti, chemat să asigure, la nivelul cerut, integrarea învăţămîntului cu cercetarea, proiectarea şi producţia.

Printre acţiunile ce se vor întreprinde în anii 1976—1980, amintim, de asemenea: pregătirea pentru o serie de subramuri ale industriei chimice a unui număr mai mare de femei; creşterea proporţiei muncitorilor calificaţi prin licee de specialitate; extinderea policalificării lucrătorilor existenţi, astfel, încît majoritatea operatorilor chimişti să poată avea cunoştinţe temeinice de mecanică, automatizare şi electronică, necesare supravegherii şi intervenţiei operative.

Odată cu extinderea sistematică a bazei materiale a procesului de instruire, în vederea aplicării integrale a indicaţiilor referitoare la integrarea învăţămîntului cu producţia şi cercetarea, se vor lua în continuare măsuri pentru o mai susţinută activitate de perfecţionare a personalului didactic.

Chimia este ramura specifică a noutăţilor rapide, a apariţiilor spectaculoase de noi şi moderne tehnologii şi produse, iar slujitorii ei trebuie să fie adaptaţi acestui proces de modernizare perpetuă. Iată de ce în viitor lucrătorul din industria chimică trebuie să fie, sub raport profesional, un om multidimensional, policalificat, cu un orizont larg, a cărui pregătire să-i permită adaptări tehnologice rapide, intervenţii uneori spontane, în asigurarea bunului mers al producţiei.

Sîntem convinşi că detaşamentul de peste 200 000 de lucrători din industria chimică nu va precupeţi nici un efort şi va munci cu elan şi patriotism pentru a îndeplini obiectivul major al marii întreceri socialiste — realizarea exemplară şi depăşirea planului pe anul 1976 şi, mai departe, pentru a înfăptui măreţele sarcini ale cincinalului revoluţiei tehnico-ştiinţifice, în scopul ridicării ţării noastre pe noi trepte de civilizaţie şi progres.

ION CIOCĂZANU
VIORICA DOGARU
DINU ZĂVOIANU

Structura și reactivitatea amidelor. Asupra căldurii de combustie și de formare a unor amide alfa, beta nesaturate derivate de la acetamidă

D.C. 547.298.1:536.66

The combustion heat and the formation heat of some unsaturated alpha, beta amides derived from acetamide have been determined in order to establish some relations between the structure and reactivity of the amines. The influence of the molecular structure on the values of the combustion- and formation heat of the amines studied has been found.

Într-o serie de note [1, 2], s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici și a amidelor corespunzătoare, în scopul stabilirii unor relații privind influența pe care o au diverșii substituenți ce se află în apropierea centrului de reacție asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

S-a constatat că structura amidelor influențează într-un mod diferit de structura nitrililor, și anume starea inițială a reacției este mult mai apropiată de starea de tranziție, din punct de vedere energetic, în cazul amidelor, tocmai din cauza aglomerării grupărilor atomice în jurul centrului de reacție. Atît în cazul hidrolizei nitrililor aromatici, cît și în cel al hidrolizei amidelor corespunzătoare se fac simțite două efecte sterice: efectul de volum pentru primii termeni ai seriilor și efectul de inhibiție sterică a solvatării stării de tranziție, pentru ceilalți termeni.

Continuîndu-se cercetările asupra hidrolizei alcaline a amidelor secundare și terțiare [3], s-a observat că, în cazul amidelor secundare derivate de la fenilacetamidă, radicalii ramificați care se află în poziția alfa față de gruparea amidică se comportă diferit, în funcție de masa lor moleculară, care poate limita rotirea liberă în jurul legăturii C_α—C_β. În cazul amidelor terțiare derivate de la fenilacetamidă se scoate în evidență efectul de volum, care determină pierderea de mișcări libere în procesul activării, ducînd astfel la diminuarea valorilor parametrilor de activare, entalpia și entropia de activare.

O altă serie de cercetări au urmărit [4, 5] modul în care substituenții atrăgători sau respingători de electroni pot influența asupra comportării în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de amide alfa, beta nesaturate, constatîndu-se existența unor efecte de inhibiție polară a solvatării stării de tranziție a reacției de hidroliză alcalină.

În această lucrare se determină căldura de combustie și de formare standard, urmărindu-se influența structurii moleculare a seriei de amide alfa, beta nesaturate derivate de la acetamidă asupra valorilor căldurilor de combustie (ΔH_c^0).

Căldura de combustie (ΔH_c^0), parametru termodinamic important, poate fi pusă în legătură cu stabilitatea moleculei. Astfel, cu cît se degajă o cantitate mai mare de căldură la combustie cu atît molecula prezintă o mai mică stabilitate. Căldura de combustie poate fi, de asemenea, pusă în legătură și cu alte efecte: căldura de formare (ΔH_f^0), energia de conjugare a electronilor π, energia de rezonanță, tăria legăturii chimice etc. Cunoașterea căldurii de formare a substanțelor este foarte importantă la determinarea efectelor termice ale reacțiilor la care acestea participă.

Amidele care se studiază din punct de vedere termochimic sînt următoarele: acetamida, fenilacetamida, benzilidenacetamida, orto-nitrobenzilidenacetamida, para-nitrobenzilidenacetamida, orto-clorbenzilidenacetamida, orto-clorbenzilidenfenilacetamida, para-clorbenzilidenfenilacetamida și meta-nitrobenzilidenfenilacetamida.

Partea experimentală

Căldura de combustie a substanțelor menționate s-a determinat cu o bombă calorimetrică (tip Gallenkamp), care prezintă un sistem de termistoare legate în serie, permițind ca pe întreaga durată de timp a reacției de combustie diferența de temperatură dintre incinta interioară și cea exterioară să fie nulă.

Bomba calorimetrică este prevăzută cu un termometru gradat în sutime de grad, însă cu ajutorul unei lupe adecvate atașate termometrului se poate aprecia chiar miimea de grad.

Determinările s-au efectuat folosind fire de cromnichel cu căldura de combustie de 335 cal/g și fire de bumbac cu căldura de combustie de 4 180 cal/g. În scopul obținerii efectelor-standard s-a lucrat la temperatura de 25°C.

Echivalentul caloric al sistemului s-a determinat prin combustia acidului benzoic (substanța a cărei căldură de combustie este exact cunoscută ca fiind 6317,83 cal/g [6—10]. În urma unui număr de 12 determinări, s-a obținut valoarea medie de 494,67 cal/g.

Căldura de combustie se determină după relația:

$$\Delta E = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

C este capacitatea calorică a sistemului, cal/grd;
Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal.;
Q_2 — căldura degajată la arderea firului Cr—Ni, cal.;
ΔT — diferența de temperatură între temperatura finală și cea inițială, grd.

Creșterea de temperatură datorată reacției de ardere din bombă, s-a determinat cu ajutorul termometrului prin citiri de temperatură la intervale de cîte un minut. Trebuie menționat faptul că nu au fost făcute corecții de temperatură, deoarece atît temperatura din perioada inițială, cît și din cea finală a rămas constantă, fiind înlăturat orice schimb de căldură cu exteriorul [11].

Pentru obținerea unor valori exacte ale căldurii de combustie, respectiv de formare, a substanțelor ce conțin azot în moleculă, s-au făcut corecții pentru formarea acidului azotic. Se arată [11] că maximum 10% din azot trec sub formă de acid azotic, restul rămînînd ca azot liber. Energia pusă în joc la formarea acidului azotic în bombă conform reacției;

$$1/2\ N_2(g) + 5/4\ O_2(g) + 1/2\ H_2O(l) = HNO_3(aq)$$

este la temperatura de 25°C de 13,8 kcal. mol^{-1}. Titrînd soluția obținută în urma combustiei cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută, s-a determinat cantitatea de acid azotic. S-au obținut astfel, pentru cantitatea de acid azotic formată, efecte termice ce nu depășesc 0,014 kcal. mol^{-1}.

În cazul substanțelor care conțin în moleculă clor, în literatura [12], se arată că o parte din acesta (15—20%) se regăsește sub formă de clor liber, iar restul (80—85%) trece sub formă de HCl. Pentru a trece întreaga cantitate de clor sub formă de ioni de clor, s-a folosit o soluție 0,35 N As_2O_3, care reduce clorul conform reacției:

$$2\ Cl_2(g) + As_2O_3(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow As_2O_5(aq) + 4\ HCl(aq)$$

iar cantitatea de oxid arsenios rămasă s-a titrat cu soluție de permanganat de potasiu 0,1 N. Se determină cantitatea de acid clorhidric și, știindu-se căldura de formare în aceste condiții [13], se face corecția corespunzătoare la căldura de formare a substanței. Se obțin în acest fel corecții la căldura de formare ce nu depășesc 0,05 kcal. mol^{-1}.

Cînd substanța conține și azot și clor, se procedează așa cum s-a arătat cu deosebirea că acidul azotic se determină colorimetric cu difenilamină.

Cum în cazul bombei calorimetrice se determina efectul termic la volum constant ΔE, trebuie calculat efectul termic la presiune constantă ΔH, mărime des utilizată.

Relația dintre aceste două efecte este:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta\nu RT$$

unde:

$\Delta\nu$ este variația numerelor de moli ai substanțelor gazoase participante la reacție;
R — constanta gazului perfect (1,986 cal.grd^{-1}. mol^{-1});
T — temperatura absolută de reacție.

Căldura de formare s-a determinat pe baza principiului lui Hess, potrivit căruia efectul termic al unui proces nu depinde de drumul parcurs de acesta, fiind determinat numai de starea inițială și de cea finală a sistemului respectiv.

Relația de calcul pentru căldura de formare este:

$$\Delta H_f^0 = \sum_i \nu_i\ \Delta H_{c,i}^0 - \sum_i \nu_i' \Delta H_{c,i}^{0\prime}$$

unde ν_i' și ν_i, sînt coeficienții stoichiometrici ai substanțelor finale și inițiale, iar $\Delta H_{c,i}^{0\prime}$ și $\Delta H_{c,i}^0$ sînt căldurile de combustie ale compușilor finali care se determină experimental și respectiv ale celor inițiali [13].

Rezultatele experimentale obținute pentru aceste substanțe sînt trecute în tabelul 1. La fiecare compus s-au efectuat 3—5 determinări, valorile trecute în tabel fiind media acestora. Căldura de combustie s-a determinat cu o eroare de pînă la 1,5%.

Substanțele, cu excepția acetamidei, au fost obținute în laboratorul de chimie organică al Facultății de chimie și au fost studiate pentru prima oară din acest punct de vedere. Amănunte asupra lor pot fi cunoscute din date publicate anterior [4, 5].

Interpretarea rezultatelor

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 1 se constată că, în general, structura moleculară a substanțelor studiate este în directă legătură cu valorile obținute pentru căldura de combustie și de formare. Astfel, o căldură de formare mai scăzută reflectă faptul că substanța respectivă are legături mai puternice, deci prezintă o mai mare stabilitate.

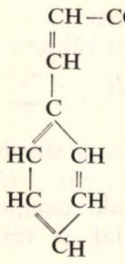
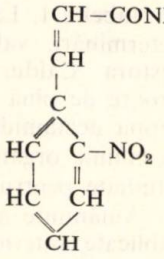
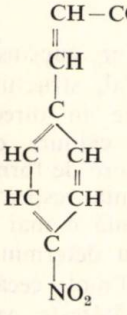
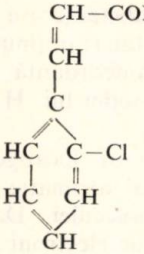
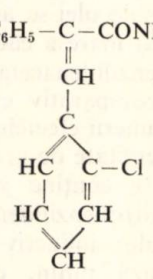
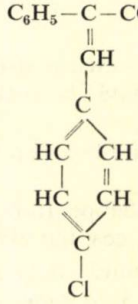
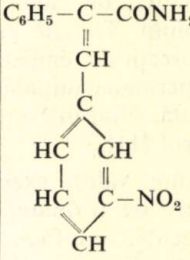
În cazul acetamidei s-a determinat o căldură de formare de —74,11 kcal/mol, ceea ce permite să se considere că îmbunătățește valoarea acesteia (—75,6 kcal/mol) determinată mai demult în literatură [14]. Pentru celelalte substanțe nu au existat date de comparație, însă rezultatele obținute pentru căldura de combustie sînt în concordanță cu valorile care rezultă din aplicarea metodei lui Hendrick [15] la astfel de substanțe.

Înlocuirea unui atom de hidrogen din molecula acetamidei cu un radical aromatic (efect —I) duce la o destabilizare a moleculei. Dacă în molecula fenilacetamidei se introduc electroni II și se realizează un sistem conjugat, cum este cazul benzilidenacetamidei, destabilizarea moleculei se accentuează, lucru dovedit de valoarea mai mare a căldurii de formare.

În cazul orto-nitrobenzilidenacetamidei se observă o mărire a stabilității comparativ cu benzilidenacetamida, datorită suprapunerii efectelor atrăgătoare de electroni —I și —E exercitate de grupa nitro.

Pentru termenul care conține gruparea nitro în poziția para (para-nitrobenzilidenacetamida), din cauza atenuării efectului inductiv —I, stabilitatea moleculei se micșorează puțin, corespunzător cu modificarea minimă a valorii căldurii de formare.

Tabelul 1

Substanţa	Formula	$-\Delta H_c^0$ kcal. mol^{-1}	ΔH_f° kcal · mol^{-1}
1	2	3	4
Acetamida	CH_3CONH_2	284,78	—74,11
Fenilacetamida	$C_6H_5CH_2CONH_2$	1009,64	—50,11
Benziliden-acetamida		1128,25	—25,55
o-Nitrobenzili-denacetamida		1085,06	—34,59
p-Nitrobenzili-denacetamida		1086,45	—33,2
o-Clorbenziliden-acetamida		1070,14	—26,41
o-Clorbenzilidenfenilacetamida		1790,88	—6,57
p-Clorbenzilidenfenilacetamida		1792,96	—4,49
m-Nitrobenzilidenfenilacetamida		1797,97	—22,58

Orto-clorbenzilidenacetamida prezintă un antagonism între efectele —I şi +E, ceea ce explică scăderea stabilităţii moleculei.

O constatare interesantă o prezintă cei doi izomeri orto-clorbenzilidenfenilacetamida şi para-clorbenzilidenfenilacetamida. Pentru izomerul orto-efectul —I este mai puternic decît pentru poziţia para şi în consecinţă scade stabilitatea moleculară pentru ambele molecule, cu precădere pentru izomerul para, unde se face simţit în special efectul +E.

Pentru meta-nitrobenzilidenfenilacetamida se constată o oarecare stabilizare a moleculei, care provine din faptul că în poziţia meta acţionează numai efectul —I al grupării nitro.

În general, se constată deci că stabilitatea moleculei este influenţată de efectele electronice pe care le prezintă diverşii substituenţi grefaţi pe nucleul aromatic din molecula amidelor alfa, beta nesaturate.

Bibliografie

1. Angelescu, E. Vasiliu, G. şi Zăvoianu D. Studii şi cercetări de chimie, Academia R.P.R., **3**, 1961, p. 485
2. Zăvoianu D., Cocu F., Rev. Chim, **18**, 1967, p. 587.
3. Zăvoianu D., Cocu F., şi Pop, D. Rev. Chim. **21**, 1970, p. 527.
4. Zăvoianu, D. şi Cavadia, E. Rev. Chim. **22**, 1971, p. 464.
5. Zăvoianu, D. şi Cavadia, E. Revue Roum. Chimie **16** 1971, p. 1925.
6. Jessup, R.S. J. Res. Nat. Bur. Stand. **29**, 1942, p, 247.
7. Prosen E.J. şi Rossini F.D. J. Res. Nat. Bur. Stand. **33**, 1944, p. 439.
8. Coops J. şi Adriaanse N. Rec. Trav. Chim. **75**, 1956, p. 237.
9. Churney K. L. şi Armstrong G. T. J. Res. Nat. Bur. Stand. **72 A**, 1968 p. 453.
10. Gundry, H. A., Harrop, D., Head A. J. şi Lewis G. B. J. Chem. Thermodin. 1, 1969, p. 321.
11. Rossini F. D. Experimental Thermochemistry, Interscience Publishers Inc, New-York, 1956, cap. 3.
12. Smith L., Bjellerup L., Krook S., şi Westermark H. Acta Chem. Scand. 7, 1953, p. 65.
13. *** Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, part, National Bureau of Standards, Circular 500, 1961.
14. Calvet E.: J. Chim. Phys., **30**, 1933 p. 140.
15. Handrick G. R.: Ind. Eng. Chem **48**, 1956, p. 1 366.

▲ ▲ ▲

ILIE MUJA
ION ZUGRĂVESCU

Alchilarea pseudocumenului cu propilena

III. Studiul cinetic. Stabilirea ecuației vitezei procesului *

D.C. 547.535.3 – 032:542.952.53

A kinetic study of the alkylation process of pseudocumen with propene, in the presence of aluminium chloride is presented. The contribution of the reaction speed constant and of the diffusion constant of propene in liquid phase to the global speed of the process has been pointed out. At low temperatures and low propene feeding flows, the alkylation process is determined by the solubility of olefine in liquid phase.

Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu propilenă în prezența clorurii de aluminiu decurge în sistem eterogen gaz-lichid. Mecanismul de reacție presupune formarea complexului σ între hidrocarbura aromatică și clorura de aluminiu, viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația reactanților și a catalizatorului [1÷4].

Procesul de alchilare a pseudocumenului (A) cu propilenă (B) sub acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu (Y) este reprezentat de următoarea schemă de reacții:

$$A + B + Y \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RY \xrightarrow{k_3} R + Y \qquad (1)$$

unde R reprezintă izopropilpseudocumenul.

Considerînd reversibilă reacția de formare a intermediarului substituției aromatice și ireversibilă rearanjarea acestuia în procesul de reacție și catalizator, ecuațiile de viteză pentru fiecare stadiu vor fi:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B C_Y - k_2 C_{RY} \qquad (2)$$

$$\frac{dC_{RY}}{d\tau} = k_1 C_A \cdot C_B CY - k_2 C_{RY} - k_3 C_{RY} \qquad (3)$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_3 C_{RY} \qquad (4)$$

Din ecuația (3), în baza principiului cvasistaționarității, care presupune că după un scurt timp de reacție concentrația complexului catalitic atinge o valoare constantă, independentă de timp:

$$\frac{dC_{RY}}{d\tau} = 0$$

prin rezolvarea în raport cu C_{RY} rezultă:

$$C_{RY} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} C_A \cdot C_B \cdot C_Y \qquad (5)$$

Substituind în ecuația de viteză (2) concentrația C_{RY} cu valoarea dată de relația (5), se obține:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A \cdot C_B \cdot C_Y = \frac{dC_R}{d\tau} \qquad (6)$$

unde:

$$k' = k_1 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3}\right) \qquad (7)$$

Concentrațiile participanților la proces (A, B și R) pot fi exprimate prin relațiile (8):

$$C_A = \frac{n_A}{V_t}\ ;\ C_B = \frac{n_B}{V_t}\ ;\ C_R = \frac{n_R}{V_t} \qquad (8)$$

unde:

n_A, n_B, n_R = numărul de moli din A, B și R.

$V_t = V_A + V_B + V_R$ = volumul amestecului de reacție.

Viteza globală a procesului de alchilare constituie rezultatul contribuției vitezei reacției chimice (k) și a vitezei de difuziune (k_D) în prezența fazelor mobile.

Viteza de dizolvire a olefinei (B) în lichid (A) este dată de relația:

$$W = k_D \left(C_B^0 - C_B\right) F \qquad (9)$$

unde:

C_B^0 este concentrația olefinei la interfață;
C_B — concentrația olefinei în lichid;
F — aria prin care se efectuează transportul de masă (suprafața interfeței).

Starea de staționaritate presupune că viteza procesului va fi egală cu viteza solubilizării olefinei în hidrocarbura lichidă:

$$W = -\frac{dC_A}{d\tau} \qquad (9)$$

$$k_D \cdot F \left(C_B^0 - C_B\right) = k' C_A \cdot C_B \cdot C_Y \qquad (10)$$

* Nota II a apărut în Rev. chim. 26, nr. 10, 1975, p. 810

Din rezolvarea ecuației (10) în ra port cu C_B rezultă:

$$C_B = \frac{k_D \cdot F \cdot C_B^0}{k_D \cdot F + k \cdot C_A} \tag{11}$$

unde: $k = k' \cdot C_Y$

Concentrația olefinei la interfață este redată de legea lui Henry:

$$C_B^0 = \beta \cdot pB \tag{12}$$

unde:

β este coeficientul de solubilitate al olefinei în hidrocarbura lichidă;

p_B — presiunea parțială a olefinei.

Prin combinarea relațiilor (6), (7), (8), (11) și (12) se obține expresia finală pentru viteza procesului de alchilare:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{d\frac{n_A}{V_t}}{d\tau} = k_D \cdot \beta \cdot p_B \cdot \frac{F}{1 + \frac{k_D}{k \cdot C_A} \cdot F} \tag{13}$$

Partea experimentală

Măsurătorile cinetice au fost efectuate într-un reactor din sticlă cu manta de răcire și echipat cu agitator, dispozitiv barbotor pentru introducerea propilenei, termometru și un dispozitiv pentru măsurarea exactă a nivelului fazei lichide.

Reactanții utilizați au fost pseudocumenul (98,5%), propilena (99,8%) și clorura de aluminiu (98%).

Menținerea temperaturii în reactor la valori constante s-a realizat prin pomparea în mantaua acestuia a unui agent de răcire de la un termostat.

În reactor s-au încărcat 5 moli pseudocumen, s-a introdus clorura de aluminiu (4% gr. față de pseudocumen) și, după disolvirea acesteia (cu formarea complexului catalitic), în amestecul lichid complex catalitic — pseudocumen, s-a barbotat propilena cu un debit constant. Propilena nereacționată a fost prinsă într-un gazometru legat la ieșirea din reactor. Experiențele au fost conduse la temperaturi de 0, 5, 10 și 15°C și la presiunea atmosferică.

Pentru a se obține o dispersie fină a complexului catalitic în hidrocarburile lichide, s-a realizat o agitare intensă a amestecului de hidrocarburi — complex catalitic.

S-a urmărit variația cu timpul de contact a volumului de lichid din reactor și a concentrațiilor de pseudocumen și izopropilpseudocumen. S-au măsurat cu atenție debitul de propilenă la intrarea în reactor și cantitatea de propilenă nereacționată.

Pseudocumenul și izopropilpseudocumenul au fost determinate cantitativ prin cromatografie gaz-lichid [5].

Rezultate și discuții

Din variația în timp a volumului amestecului de reacție (V_t) și a numărului de moli din A, B și R (fig. 1) s-a aproximat cantitativ ponderea cu care participă cele două constante de viteză (k_D și k) la viteza globală a procesului de alchilare a acestor hidrocarburi.

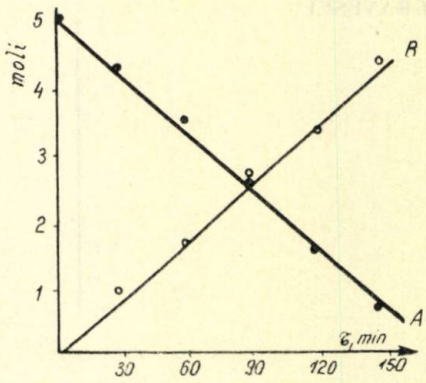


Fig. 1. Variația cu timpul de contact a numărului de moli de pseudocumen (A) și izopropilpseudocumen (R) (t = 15°C)

Presiunea parțială a olefinei poate fi înlocuită cu expresia:

$$p_B = n_B \frac{RT}{v};$$

v fiind volumul fazei gazoase astfel că, prin diferențierea în raport cu n_A și V_t ecuația (13) poate fi scrisă sub forma:

$$-\frac{dn_A}{V_t\, d\tau} + \frac{n_A}{V_t^2} \cdot \frac{dV_t}{d\tau} = k_D \cdot \beta \cdot nB \frac{RT}{v} \cdot \frac{F}{1 + \frac{k_D}{kC_A} F} \tag{14}$$

Notînd cu n_1 și n_2 numărul de moli din A și B la momentul $\tau = 0$, cu x — conversia de A, atunci la momentul τ concentrațiile vor fi:

$$C_A = \frac{n_1(1-x)}{V_t}, \quad C_B = \frac{n_2 - n_1 x}{V_t}, \quad C_R = \frac{n_1 x}{V_t} \tag{15}$$

Din combinarea relațiilor (14) și (15) rezultă expresia (16):

$$\frac{1}{k_D F \beta' RT} + \frac{V_t}{n_1(1-x)} \cdot \frac{1}{k\beta' RT} = \frac{n_2 - n_1 x}{\frac{dn_1 x}{V_t\, d\tau} + \frac{n_1(1-x)}{V_t^2} \frac{dV_t}{d\tau}} \tag{16}$$

care poate fi reprezentată grafic printr-o linie avînd ecuația:

$$\lambda = q \cdot u + p \tag{17}$$

Mărimile $\frac{dn_1 x}{d\tau}$ și $\frac{dV_t}{d\tau}$ au fost determinate din datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate.

Datele experimentale obținute la alchilarea pseudocumenului cu propilena au permis reprezentarea grafică a ecuației (17) prin liniile drepte din figura 2. Din panta și intersecția acestor drepte cu ordonata, s-au calculat mărimile q și p (tabelul 1).

Tabelul 1

VALORILE MĂRIMILOR $k \cdot \beta'$ ŞI $k_D \cdot \beta'$ F CALCULATE PRIN METODA GRAFICĂ, PENTRU REACŢIA DE ALCHILARE CU PROPILENĂ A PSEUDOCUMENULUI ($n_1 = 5$ moli)

t,°C	τ, min.	V_t, l	$l\ n_2$, moli	x, moli,	λ	u	$k \cdot \beta' \cdot 10^3$	$k_D\beta' \cdot F \cdot 10^4$
0	0	0,71	—	—	—	—	1,64	18,3
	30	0,75	1,07	0,17	200	0,18		
	60	0,79	2,14	0,38	310	0,26		
	90	0,82	3,22	0,58	445	0,35		
	120	0,86	4,28	0,75	880	0,70		
	150	0,91	5,36	0,91	1960	1,72		
5	0	0,71	—	—	—	—	1,89	7,8
	30	0,75	1,07	0,13	380	0,18		
	60	0,78	2,14	0,36	535	0,25		
	90	0,82	3,22	0,56	640	0,37		
	120	0,86	4,28	0,74	960	0,64		
	150	0,89	5,30	0,89	2100	1,71		
10	0	0,71	—	—	—	—	0,8	5,05
	30	0,74	1,07	0,11	545	0,17		
	60	0,78	2,14	0,35	—	0,24		
	90	0,82	3,22	0,53	815	0,35		
	120	0,85	4,28	0,71	1250	0,58		
	150	0,89	5,36	0,86	2200	1,27		
15	0	0,71	—	—	—	—	0,89	4,34
	30	0,74	1,07	0,1	730	0,17		
	60	0,78	2,14	0,3	850	0,24		
	90	0,81	3,22	0,51	1000	0,34		
	120	0,85	4,28	0,69	1490	0,55		
	150	0,89	5,36	0,84	2500	1,11		

Din datele prezentate în tabelul 1 se constată că $k_D \cdot F \ll k$. La viteze mici de alimentare cu propilenă raportul $\frac{k_D}{kC_A} \cdot F \ll 1$, astfel că ecuaţia (13) trece în forma:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_D \beta' F p_B \qquad (18)$$

În consecinţă, viteza procesului de alchilare a pseudocumenului cu propilenă va fi determinată de etapa lentă, adică de solvirea fizică a propilenei în aceste hidrocarburi (reacţie de control difuzional).

Dificultăţile ce se ivesc la determinarea mărimii suprafeţei F nu permit o descriere cantitativă a factorilor difuzionali ce controlează reacţia de alchilare.

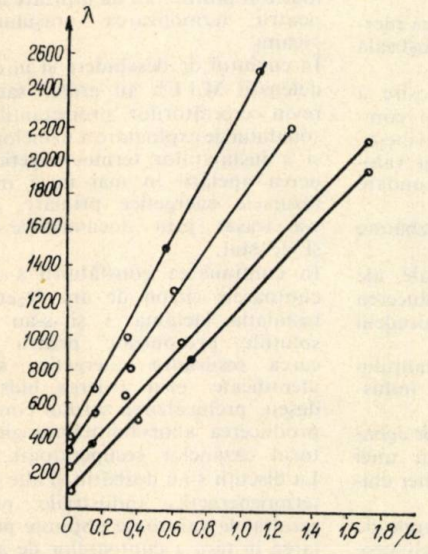


Fig. 2. Dependenţa $\lambda - \mu$ la alchilarea pseudocumenului cu propilenă (t = 273, 278, 283, 288°K)

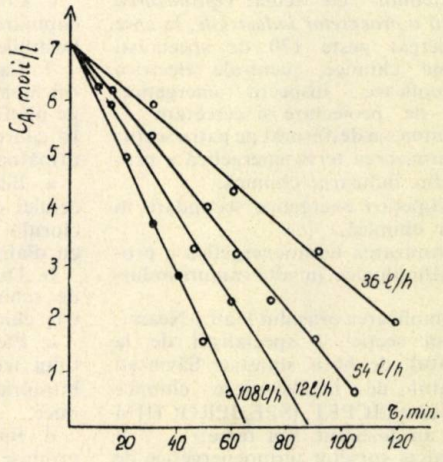


Fig. 3. Variaţia cu timpul de contact a concentraţiei de pseudocumen pentru diferite viteze de alimentare cu propilenă (t = 15°C).

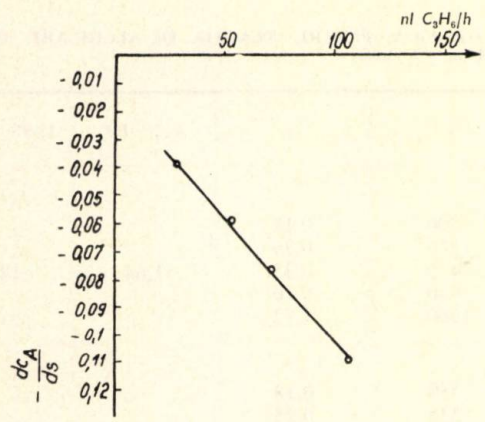


Fig. 4. Dependența vitezei reacției de alchilare a pseudocumenului de debitul de alimentare cu propilenă ($t = 15°C$)

În cazul reactoarelor cu barbotare s-a găsit că suprafața de separare a fazelor (interfață) este o funcție liniară a vitezei de alimentare a gazului:

$$F = \alpha \cdot \omega \qquad (19)$$

unde ω este coeficientul de proporționalitate.

Reprezentarea grafică a variației concentrației pseudocumenului (C_A) cu viteza de alimentare a propilenei (debit) este redată de linii drepte (fig. 3), din a căror pantă s-a determinat viteza procesului de alchilare.

Dependența liniară a vitezei procesului de alchilare de viteza de alimentare cu propilenă (fig. 4) evidențiază independența acesteia de concentrația pseudocumenului.

Din aceste reprezentări rezultă că procesul de alchilare poate fi analizat cantitativ cu ajutorul următoarei expresii a ecuației de viteză:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \alpha \cdot k_D \cdot \beta' p_B \cdot \omega \qquad (20)$$

Concluzii

Alchilarea pseudocumenului cu propilenă sub acțiunea clorurii de aluminiu este o reacție controlată de difuziune, viteza globală a procesului fiind limitată de coeficientul de solubilitate al propilenei în fază lichidă.

Pentru ca procesul de alchilare să decurgă cu o viteză optimă este necesar a se acționa asupra factorilor ce favorizează coeficientul de solubilitate al propilenei în amestecul de hidrocarburi lichide.

Micșorarea temperaturii influențează pozitiv atît selectivitatea procesului [6], cît și solubilitatea olefinei în faza lichidă.

Bibliografie

1. Lebedeev, N. N. J. Obșcii Himii, **XXVIII** 1958, p. 1151.
2. Dalin, M. A., Alkilirovanie benzola olefinami Goshimizdat, 1957.
3. Oloh G. A. J. Amer. Chem. Soc. **85** 1963, p. 1328 J. Amer. **86** 1964; p. 1360 J. Amer. **90** 1968 p. 2587.
4. Kolesnicov, M. I. Him. Prom., 3, 1964 p. 174—179.
5. Diaconeasa, V. și Muja I. Analusis **1**, nr. 4, 1972, p. 294.
6. Muja, I. și Zugrăvescu, I. Rev. Chim., **26**, nr. 10, 1975, p. 810.

cronică

A patra consfătuire a termoenergeticienilor „Optimizarea energetică a proceselor industriale" Piatra Neamț 10-11 octombrie 1975.

Ministerul Industriei Chimice, împreună cu Ministerul Energiei Electrice, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Comisia de termoenergetică au organizat, în zilele de 10 și 11 octombrie 1975, la Combinatul de fibre sintetice — Săvinești, a patra consfătuire a termoenergeticienilor cu tema: *Optimizarea energetică a proceselor industriale*, la care au participat peste 170 de specialiști din uzine chimice, centrale electrice de termoficare, inspecții energetice, institute de proiectare și cercetare.

Consfătuirea s-a desfășurat pe patru secții:

1. Optimizarea termoenergetică a proceselor din industria chimică.
2. Recuperări energetice secundare în industria chimică.
3. Opitmizarea termoenergetică a proceselor tehnologice în alte ramuri industriale.
4. Termoficarea orașului Piatra-Neamț.

În cadrul secției 1 specialiștii de la Combinatul de fibre sintetice Săvinești Combinatul de îngrășăminte chimice Piatra-Neamț, ICPET, ISPE, IPROCHIM și IPUC au dezbătut trei teme:

a. Analiza surselor termoenergetice de pe platforma Săvinești-Roznov.

b. Analiza sistemului de transport și de distribuție a căldurii pe platforma Săvinești-Roznov.

c. Analiza consumurilor specifice energetice și a parametrilor de utilizare a agenților termici.

În cadrul secției a 2-a au fost dezbătute următoarele probleme:

a. Preocupări pentru valorificarea resurselor energetice secundare în industria chimică.

b. Deșeurile combustibile ca sursă energetică secundară pe platforma industrială Săvinești.

c. Concepția și modul de folosire a cuptoarelor de ardere a deșeurilor combustibile pe platforma Roznov-Săvinești.

d. Cazane recuperatoare pentru valorificarea resurselor energetice secundare pe platforma Roznov-Săvinești.

În cadrul secției a 3-a au fost dezbătute următoarele teme:

a. Bilanțurile energetice globale ale celulei de electroliză pentru producerea clorului și a sodei caustice prin procedeul cu diafragma.

b. Dimensionarea optimă a lanțului de schimbătoare de căldură din industria chimică.

c. Efectele reducerii parametrilor agentului termic pentru consumatorii unei întreprinderi caracteristice industriei chimice.

d. Bilanțuri termice la rezervoarele de produse încălzite și măsuri de reducere a consumului de căldură.

e. Aspecte ale colectării și returnării condensatului de la consumatorii industriali.

f. Efectele energetice ale încălzirii apei din rîuri asupra instalațiilor de răcire din industrie.

În cadrul secției a 4-a s-a analizat disponibilul de căldură rezultat pe platforma Săvinești — Roznov prin optimizarea termoenergetică a proceselor tehnologice și posibilități de utilizare a acestuia pentru termoficarea orașului Piatra Neamț.

În cuvîntul de deschidere și în concluzii, delegații M.I.Ch au arătat sarcinile ce revin cercetătorilor, proiectanților și personalului de exploatare a uzinelor chimice și a instalațiilor termoenergetice în vederea apelării în mai mică măsură la resursele energetice primare, așa cum s-a trasat prin documentele de partid și de stat.

În continuarea consfătuirii s-au vizitat cuptoarele ciclon de ars deșeuri de la instalația lactama 3 și s-au dezbătut soluțiile preconizate pentru valorificarea resurselor energetice secundare identificate prin arderea hidrogenului-deșeu, preîncălzirea aerului combustie și producerea aburului tehnologic cu ajutorul cazanelor recuperatoare.

La discuții s-au dezbătut și alte probleme termoenergetice industriale, precum și rezultatele valoroase obținute prin asimilarea în țară a cuptoarelor de ars nămol de la instalațiile de epurare biologică a apelor uzate industriale.

I. Grigoriu

IOAN VODNÁR

Hidroperoxidarea substanțelor organice la interfața gaz—lichid.

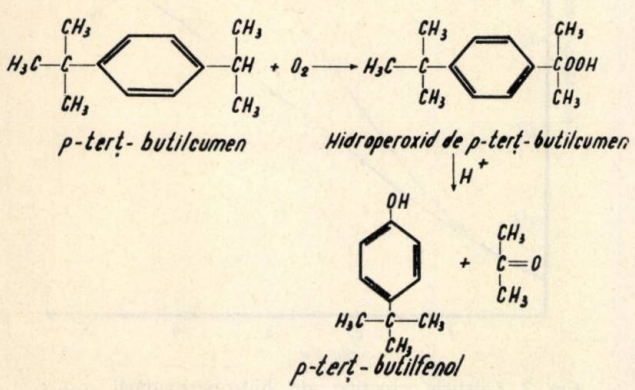
IX. Hidroperoxidarea meta- și *p*-terț-butilcumenului *

D.C. 547.728.1:667.6

The hydroperoxidation of meta- and *p*-terț-butylcumene in the presence of the *p*-terț-butylcumene as initiator and of some salts of the organic acids used as hydroperoxidation additions has been studied. There have been calculated the hydroperoxidation speeds in the two stages of the reaction, the global speeds at different temperatures, the speed constants and the main kinetic magnitudes.

Prin diversificarea continuă a producției chimice din țara noastră, s-a ajuns ca în etapa actuală industria chimică românească să prezinte o structură larg diversificată, în cadrul căreia își fac prezența mai toate subramurile chimiei moderne. Una dintre acestea este industria lacurilor și vopselelor. Un număr relativ mare de lacuri se obțin prin adăugarea la substanța peliculogenă propriu-zisă a unor agenți de sicativizare, care cu ocazia folosirii lacurilor intră în reacție cu componentul de bază, provocînd schimbări de natură chimică care au ca urmare creșterea vitezei de uscare a lacului aplicat pe diferite suprafețe. Unul dintre acești agenți este *p*-terț-butilfenolul, substanță importată în prezent. În această lucrare se prezintă un studiu care are drept scop obținerea acestui produs.

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase metode de obținere a *p*-terț-butilfenolului [1—5] prin alchilarea fenolului, utilizînd diferiți catalizatori, și anume: H_2SO_4 concentrat, acid polifosforic, HF, $AlCl_3$ etc. Condițiile de lucru pe care le oferă aceste metode sînt greoaie, randamentele realizabile sînt, în general mici, sau dacă nu, coroziunea aparaturii este semnificativă sau pot apărea cantități mari de ape acide. Din aceste motive, autorul a elaborat o metodă de obținere a *p*-terț-butilfenolului plecînd de la *p*-terț-butilcumen, care în prima etapă se supune



hidroperoxidării, în etapa a doua avînd loc descompunerea în cataliză acidă a hidroperoxidului astfel format, cînd se obține *p*-terț-butilfenol și acetonă.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la hidroperoxidarea meta- și *p*-terț-butilcumenului, precum și a amestecurilor acestora, aplicînd metoda și aparatul de hidroperoxidare cu peliculă activă de lichid, brevetate de autor [6, 7]. S-a studiat efectul diferiților parametri, fiind trasate curbele cinetice la diferite temperaturi, care au permis calcularea următoarelor mărimi cinetice: constantele de viteză, energia și entalpia de activare, entropia și energia liberă de activare. Relația cinetică folosită este următoarea:

$$w = k\,[\mathrm{ROOH}] + w_0$$

unde

w este viteza procesului de hidroperoxidare;
w_0 — viteza inițială;
k — constanta de viteză;
[ROOH] — concentrația hidroperoxidului.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Experiențele au fost efectuate în condiții statice. *p*-terț-butilcumenul a fost obținut prin alchilarea cumenului cu clorură de terț-butil [8]. Drept agent de hidroperoxidare s-a utilizat oxigenul, iar în calitate de inițiator, cîte 1 g hidroperoxid de *p*-terț-butilcumen. Desfășurarea reacției de hidroperoxidare s-a urmărit prin determinarea conținutului de hidroperoxid în probe, cu ajutorul metodei iodometrice obișnuite. Pentru fiecare experiență s-au luat cîte 25 ml hidrocarbură.

Rezultatele experimentale

Deoarece prin aplicarea unui număr relativ mare de metode de alchilare descrise în literatură se obține un amestec de meta- și *p*-terț-butilcumen, s-a studiat mai întîi hidroperoxidarea unui astfel de amestec, care a fost constituit din 40% *p*-terț-butilcumen și 60 % meta-derivat. Curbele cinetice au fost trasate la patru temperaturi, ele fiind prezentate în graficul din figura 1.

* Nota VIII a apărut în Studia Universitatis Babeș Bolyai Chemia, fas. 2, 1974, p. 36, Cluj—Napoca.

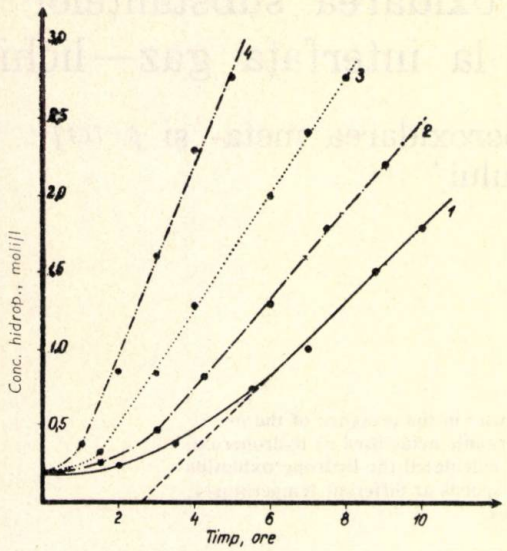


Fig. 1. Curbele cinetice ale hidroperoxidării amestecului de *m*- şi *p-terţ*-butilcumen:
1 — 110 °C; *2*—115 °C; *3*—120 °C; *4*—125 °C.

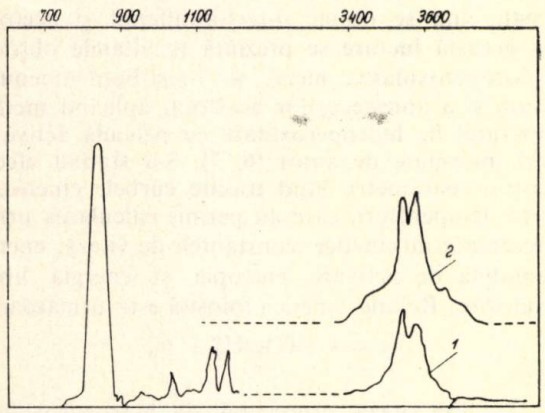


Fig. 2. Fragmente ale spectrelor în I. R.:
1—hidroperoxid de *p-terţ*-butilcumen; *2*—hidroperoxid de cumen.

Se poate vedea că, la toate temperaturile, procesul de hidroperoxidare prezintă două etape distincte. În prima etapă viteza de reacţie creşte treptat, iar în a doua se menţine constantă. Durata primei etape creşte cu scăderea temperaturii, astfel: la 125°C (curba *4*) este de circa 1 oră, iar la 110°C (curba *1*) creşte la 5,5 ore. Din considerente tehnologice şi economice, temperatura de 120°C pare a fi cea mai potrivită, deoarece asigură o viteză de reacţie mare ($10{,}52 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot s^{-1}$), cantitatea produselor secundare este mică, iar etapa cu viteze mici de reacţie este relativ scurtă (1,5 ore).

Prin răcirea produsului de reacţie, hidroperoxidul de *p-terţ*-butilcumen se separă din amestec sub formă de cristale uşor filtrabile, iar meta-derivatul rămîne în soluţie. În urma recristalizării solidului din acetonă şi spălării cristalelor cu eter de petrol, punctul de topire determinat a fost de 75—76°C, faţă de 62°C dat de K r u j a l o v şi G o l o v a n e n k o [9]. Pentru produsul purificat aşa cum s-a arătat (hidroperoxidul de *p-terţ*-butilcumen), a fost înregistrat şi spectrul în I.R. (fig. 2), mai ales cu scopul de a se vedea dacă şi de data aceasta vor apărea maximele de la 3 540 şi 3 575 cm^{-1}, ca în cazul hidroperoxidului de cumen [10].

Din spectrele trecute în figura 2 reiese că maximele amintite apar la ambii peroxizi, ceea ce arată că ele sînt caracteristice hidroperoxizilor de alchilbenzeni. Tratatele de specialitate nu conţin o astfel de semnalare, dimpotrivă, în ele se precizează că toţi compuşii peroxidici prezintă un maxim foarte întins între 3 400 şi 3 600 cm^{-1}, care nu este considerat ca fiind caracteristic lor.

În scopul evidenţierii efectului pe care îl au adaosurile asupra procesului de hidroperoxidare, s-au efectuat experienţe în care alături de iniţiatorul menţionat deja, s-au utilizat şi săruri ale acizilor organici, în proporţie de 10—40 mg. În figura 3 se redau curbele cinetice a două experienţe de hidroperoxidare a *p-terţ*-butilcumenului singur, efectuate la 125°C în prezenţa iniţiatorului, şi în prezenţa iniţiatorului cu adaos de hidroperoxidare.

Vitezele de reacţie înregistrate în cele două experienţe sînt net diferite, şi anume, în prima s-a ajuns la o viteză de numai $10{,}11 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot s^{-1}$, iar în a doua la $20 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot s^{-1}$. De aici reiese că utilizarea adaosurilor de hidroperoxidare prezintă avantaje economice remarcabile.

Din literatura de specialitate se cunoaşte faptul interesant că unele amestecuri formate din izomerii orto, meta şi para ai alchilbenzenilor se hidroperoxidează mai greu decît oricare dintre componenţii individuali. Pentru a se verifica această constatare şi în cazul meta şi *p-terţ*-butilcumenului, au fost efectuate experienţe cu un amestec format din 60% meta şi 40% *p-terţ*-butilcumen (fig. 4, curba *1*) şi cu *p-terţ*-butilcumen (curba *2*), respectiv *m-terţ*-butilcumen pur (curba *3*), în prezenţă de iniţiator şi de adaos de hidroperoxidare. Experienţele au fost efectuate la 125°C.

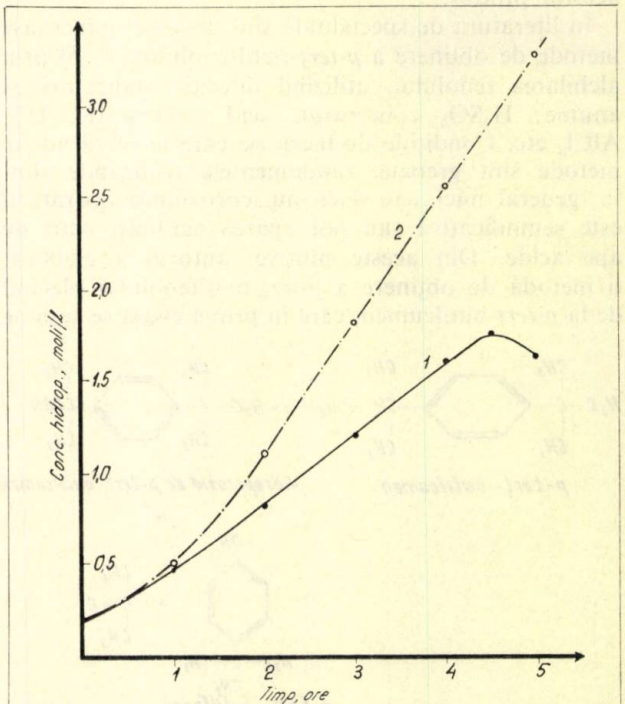


Fig. 3. Curbele cinetice ale hidroperoxidării *p-terţ*-butilcumenului, la 125°C:
1—cu iniţiator; *2*—cu iniţiator şi adaos de hidroperoxidare.

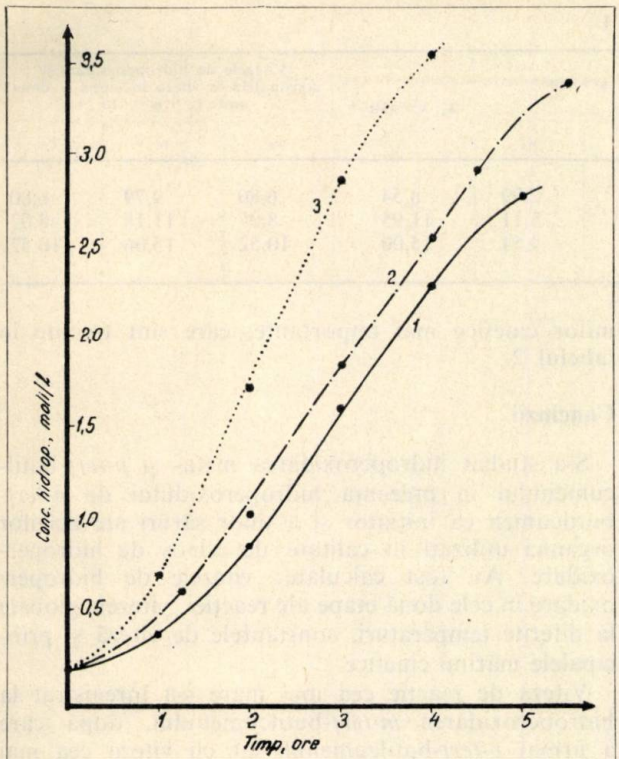


Fig. 4. Curbele cinetice de hidroperoxidare a *terț*-butilcumenilor la 125°C, în prezență de inițiator și adaos de hidroperoxidare:
1—amestec de *m*- și *p-terț*-butilcumen; *2*—*p-terț*-butilcumen; *3*—*m-terț*-butilcumen.

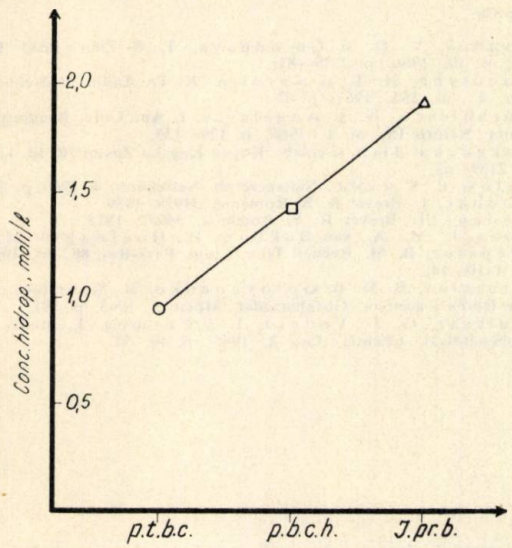


Fig. 5. Dependența dintre concentrația de hidroperoxid realizată și felul hidrocarburii supuse hidroperoxidării, după 3 ore de reacție, la 120°C.

Viteza de reacție cea mai mică se înregistrează la hidroperoxidarea amestecului celor doi izomeri (curba *1*: $17{,}31 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot s^{-1}$), iar cea mai mare în cazul *m-terț*-butilcumenului (curba *3*: $29{,}86 \cdot 10^{-5}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot s^{-1}$). Aceste rezultate demonstrează că constatările semnalate în literatură pentru alte hidrocarburi se adeveresc și în acest caz, permițînd să se tragă concluzia că indicatorii tehnico-economici mai favorabili se pot obține la hidroperoxidarea izomerilor individuali.

Este interesant de amintit faptul că, după constatările autorului, viteza de hidroperoxidare a alchilbenzenilor, în funcție de gruparea alchil sau cicloalchil grefată pe ciclul benzenic, variază în următoarea ordine:

izopropil > ciclohexil > *terț*-butil

Această constatare este ilustrată de graficul din figura 5.

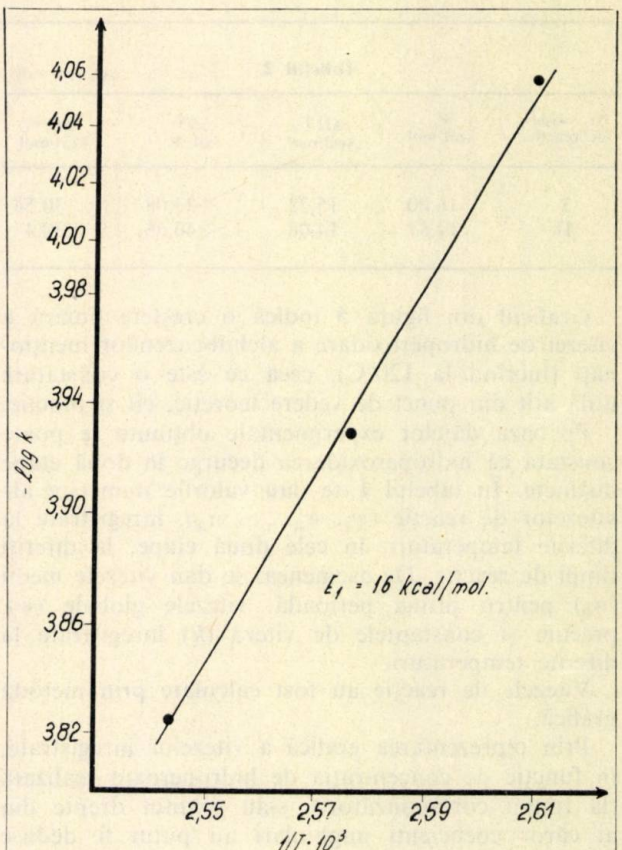


Fig. 6. Dependența dintre valorile lg k și $1/T$ în prima etapă a reacției.

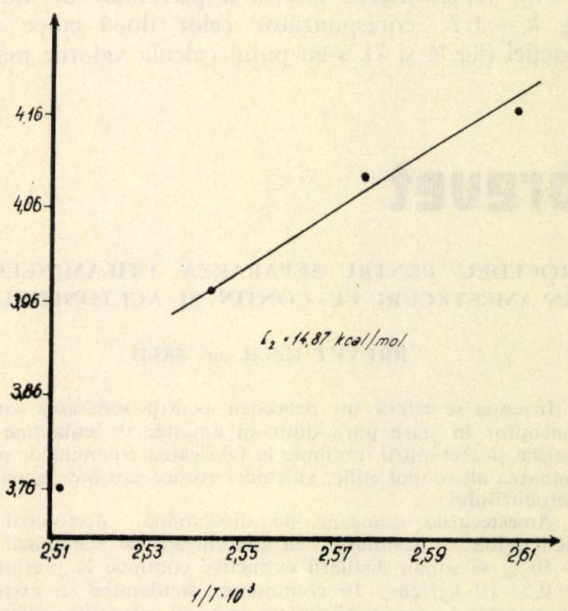


Fig. 7. Dependența dintre valorile lg k și $1/T$ în a doua etapă a reacției.

Tabelul 1

Temperatura, °C	Vitezele de hidroperoxidare în prima etapă, mol · l^{-1} · s^{-1} · 10^{-5}						k_1, s^{-1}x10 ^{5}	Vitezele de hidroperoxidare şi constantele de viteză în etapa a doua, mol · l^{-1} · s^{-1} · 10 ^{5}		
	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_0		w_2	w	k_2
110	1,50	1,9	2,5	3,7	5,3	2,99	8,54	6,80	9,79	6,80
115	1,89	2,7	4,6	—	—	3,11	11,95	8,07	11,18	8,07
120	3,27	4,5	5,8	—	—	4,54	15,00	10,52	15,06	10,52

Tabelul 2

Nr. etapei de reacţie	E, kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$, kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$, cal/°K	$\Delta G^{\neq}$, kcal/mol
I	16,00	15,22	−37,08	30,54
II	14,87	14,08	−40,66	30,4

Graficul din figura 5 indică o creştere liniară a vitezei de hidroperoxidare a alchilbenzenilor menţionaţi (lucrînd la 120°C), ceea ce este o constatare utilă atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic.

Pe baza datelor experimentale obţinute se poate constata că hidroperoxidarea decurge în două etape distincte. În tabelul 1 se dau valorile numerice ale vitezelor de reacţie (w_1, w_2, ... w_x), înregistrate la diferite temperaturi, în cele două etape, la diferiţi timpi de reacţie. De asemenea, se dau vitezele medii (w_0) pentru prima perioadă, vitezele globale (w), precum şi constantele de viteză (k) înregistrate la diferite temperaturi.

Vitezele de reacţie au fost calculate prin metoda grafică.

Prin reprezentarea grafică a vitezelor înregistrate, în funcţie de concentraţia de hidroperoxid realizată (la timpii corespunzători), s-au obţinut drepte din ai căror coeficienţi unghiulari au putut fi deduse constantele de viteză pentru ambele etape ale reacţiei, corespunzătoare temperaturilor de regim aplicate.

Prin reprezentarea grafică a perechilor de valori $\lg k - 1/T$, corespunzător celor două etape ale reacţiei (fig. 6 şi 7), s-au putut calcula valorile mărimilor cinetice mai importante, care sînt trecute în tabelul 2.

Concluzii

S-a studiat hidroperoxidarea meta- şi *p-terţ*-butilcumenului în prezenţa hidroperoxidului de *p-terţ*-butilcumen ca iniţiator şi a unor săruri ale acizilor organici utilizaţi în calitate de adaos de hidroperoxidare. Au fost calculate: vitezele de hidroperoxidare în cele două etape ale reacţiei, vitezele globale la diferite temperaturi, constantele de viteză şi principalele mărimi cinetice.

Viteza de reacţie cea mai mare s-a înregistrat la hidroperoxidarea *m-terţ*-butilcumenului, după care a urmat *p-terţ*-butilcumenul, iar cu viteza cea mai mică s-a hidroperoxidat amestecul celor doi izomeri (40% para şi 60% meta-derivat).

Hidroperoxidul de *p-terţ*-butilcumen poate fi separat uşor de derivatul meta, prin cristalizare şi filtrare.

Bibliografie

1. Ryabov, V. D. şi Golodnaya, T. S. Zhur. Prikl. Khim,. **39**, nr. 10, 1966, p. 2379—81.
2. Raudsepp, H. T. şi Karolin, K. Tr. Tallin. Politekh. Inst., *Ser. A.* nr. **254**, 1967, p. 67.
3. Bărbulescu, N. şi Angelescu, I. An. Univ. Bucureşti, Ser. Ştiinţ. Naturii **15**, nr. 1, 1966, p. 129—133.
4. Takenaka, Jiro şi colab., Kogyo Kagaku Zasshi **70**, nr. 11, 1967, p. 2159—63,
5. Belov, P. S. şi colab. Neftepererab. Neftekhim. **4**, 1969, p. 37—41,
6. Vodnár, I. Brevet R. S. România, *51928*, 1969
7. Vodnár, I. Brevet R. S. România, *56057*, 1973.
8. Baas, J. M. A., van Bekkum, H., Hoefnagel, M. A. şi Wepster, B. M. Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **88**, nr. 10, 1969, p. 1110—14.
9. Krujalov, B. D. şi Golovanenko, B., Sovmestnoe polucenia fenola i acetona, Goskhimizdat, Moscova, 1963, p. 191.
10. Kulcsár, G. J., Vodnár, I. şi Cormoş, L. Studia Univ. Babeş-Bolyai, Çhemia, fasc. **2**, 1965, p. 49—54.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU SEPARAREA ETILAMINELOR DIN AMESTECURI CE CONŢIN ŞI ACETONITRIL

BREVET R.S.R. nr. 58341

Invenţia se referă un procedeu pentru separarea componenţilor în stare pură dintr-un amestec de etilamine ce conţine şi acetonitril, obţinute la fabricarea etilaminelor prin aminarea alcoolului etilic, aldehidei acetice sau hidrogenarea acetonitrilului.

Amestecurile omogene de dietilamină — acetonitril şi trietilamină — acetonitril, cu concentraţii de acetonitril de 8—50%, se supun distilării extractive continue la presiunea de 0,2—10 kgf/cm². În continuare, dietilamina se extrage din amestecul cu acetonitrilul cu ajutorul solvenţilor selectivi puternic polari, cum sînt: *p*-xilenul, petrolul lampant, kerosenul sau uleiul de parafină.

Procedeul descris prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unor produşi de concentraţie ridicată;

— solvenţii parcurg circuite închise;

— aparatura este relativ simplă, confecţionată din materiale obişnuite;

— acetonitrilul se poate recupera şi recircula parţial sau integral;

— nu manifestă acţiuni corosive importante.

Dosar nr.: 71077
Data înregistrării: 30.05.1972
Data publicării: 20.05.1975.

Int. Cl.: C 07 C 87/10
Cl.: 12 q, 1/01
Titular:
Institutul de cercetări produse auxiliare organice — Mediaş

Autori:
Ing. Anton Busaş
Ing. Şerban Sever
Ing. Cornel Făgărăşanu

VALERIA PETRESCU
STOIAN PETRESCU

Procesul de descărcare a clorului în săruri topite

II. Aspecte experimentale*

D.C. 541.138.2:546.13

The experimental results available in the literature as concerns the anodic overvoltage of chlorine are reviewed. From their analysis the conclusion is drawn that the anodic oxidation of chlorine at rather low current densities takes place with a Tafel slope equal to RT/2F, which corresponds to the combination reaction as a slow stage in the development of the process, namely: $Cl_{(a)}+Cl_{(a)}\rightarrow Cl_{(g)}$. At higher current densities, the reaction mechanism becomes more complicated.

Procesul de descărcare a clorului în sărurile topite prezintă atît o importanţă practică, cît şi una teoretică. Importanţa practică este legată de electroliza industrială a sărurilor topite şi de realizarea unor pile de combustie cu clor, iar cea teoretică se referă la faptul că studiul unor mecanisme de reacţie se poate efectua mai uşor în săruri topite decît în soluţii, deoarece temperatura fiind mai mare, reacţiile se desfăşoară mult mai rapid, densităţile de curent implicate avînd valori mult mai mari. Unul dintre obiectivele principale ale studiului descărcării clorului în săruri topite, strîns legat atît de interesele practice, cît şi de cele teoretice, se referă la cercetarea supratensiunilor care apar în acest proces. Dintre cele trei tipuri de supratensiuni: ohmică, de concentraţie şi de activare, cea din urmă prezintă un interes special, deoarece prin intermediul legii Tafel se obţin informaţii preţioase asupra mecanismelor de desfăşurare a reacţiilor care au loc la electrod. Procesul de descărcare a clorului pe anod de cărbune este însoţit de adsorbţie. Din acest motiv, o importanţă deosebită în acest studiu îl prezintă tipul izotermei de adsorbţie după care are loc adsorbţia clorului pe cărbune în diverse condiţii (temperatură, densitate de curent, proprietăţile electrodului etc.).

Presupunînd un anumit mecanism al reacţiei de descărcare a clorului la anodul de cărbune şi o anumită izotermă de adsorbţie (Langmuir, Temkin-activat sau Temkin-neactivat), din studiul cineticii de electrod rezultă o anumită pantă Tafel teoretică [1, 2].

Comparată cu panta Tafel determinată experimental, aceasta confirmă sau infirmă mecanismul propus pentru desfăşurarea reacţiei la electrod.

Mai mulţi autori au studiat reacţia de oxidare a clorului pe electrod de cărbune în halogenuri topite. Dintre aceştia o serie au raportat o supratensiune neglijabilă a clorului în anumite sisteme şi anume: în 1955, S m i r n o v [3], în eutecticul NaCl — KCl, la 700°C, în 1958 şi 1960, P i o n t e l l i [4, 5], în amestecurile binare $PbCl_2$ — KCl, $MgCl_2$ — KCl, $AlCl_3$ — KCl, NaCl — KCl, NaCl — $MgCl_2$, la 700°C, în 1961—1966, M u r g u l e s c u şi Ş t e r n b e r g [6—9], în halogenurile de argint AgX. Între anii 1965 şi 1968 F o n d a n a i c h e şi K i k i n d a i [10—14] studiază proprietăţile reacţiei de oxidare a ionilor de clor pe diferiţi electrozi de cărbune, în următorii electroliţi topiţi: eutectic LiCl — KCl la 355°C, eutectic NaCl — KCl la 660°C, $CaCl_2$ la 772°C şi AgCl la 445°C, lucrînd cu densităţi de curent mici ($\leqslant 0{,}1$ A/cm²) la care supratensiunea a fost neglijabilă. Toţi aceşti cercetători au găsit numai o supratensiune ohmică datorită rezistenţei topiturii.

În 1961, S h a m s şi D i n [15] interpretează supratensiunea găsită în sistemul eutectic LiCl — KCl (la temperaturi cuprinse între 425 şi 650°C şi densităţi de curent între 2 şi 450 mA/cm²) ca fiind de natură ohmică, cea mai mare parte din aceasta datorîndu-se unui film de gaze prezent pe suprafaţa electrodului.

În 1968, W a t a n a b e N a b u a t s u şi alţii [16] au studiat supratensiunea unui electrod de cărbune într-un amestec eutectic de LiCl — KCl (la 450°C). Se ajunge la concluzia că η rezultă din rezistenţa ohmică a electrolitului şi din deplasarea potenţialului de echilibru datorită formării de CCl_4 şi (CCl)n.

În 1969, Y o s c h i z a w a S h o y i r o şi alţii [17] au studiat, de asemenea, reacţia anodică a clorului în sistemul topit LiCl — KCl şi au observat, o mică supratensiune, pe care au atribuit-o formării de (CCl)n pe suprafaţa anodului. Căderea ohmică constatată a fost mai mare decît cea aşteptată, ceea ce s-a explicat prin prezenţa bulelor de Cl gazos pe electrod.

În 1969, V e t y u k o v [18] a studiat natura supratensiunii clorului şi efectul anodic prin măsurători de impedanţă ale unui electrod de grafit în topiturile de NaCl, KCl şi în amestecul echimolar NaCl — KCl, la 700 şi 900°C. Efectul anodic constatat s-a explicat prin formarea pe electrod a unui film de C_xCl_y, care probabil îngreuiază udarea electrodului de către electrolit. S-a ajuns la concluzia că faza lentă din procesul anodic de degajare a clorului o constituie difuziunea clorului chemosorbit (din C_xCl_y) din reţeaua grafitului către zona de reacţie.

* Partea I a apărut în Rev. Chim. 26, nr. 10, 1975, p. 814.

Trebuie subliniat faptul că efectul anodic introduce o supratensiune de un tip deosebit față de ceea ce se înțelege în mod obișnuit prin această noțiune.

Pe de altă parte, încă în 1956, Drossbach [19] a observat o ușoară supratensiune anodică (de ordinul a 60 mV pentru o densitate de curent de 0,50 A/cm²) la electroliza clorurii de plumb, interpretînd-o ca o consecință a unei reacții eterogene care ar determina viteza procesului (probabil $Cl_{(a)} + Cl_{(a)} \rightarrow Cl_2$). Acest rezultat a fost confirmat de cîteva cercetări recente efectuate în 1964 de Vanderbroele [20], în 1965, de Hoff [21], în 1967 de Vandenbroele și Arvia [22], în 1968 de Triaca, Solomons și Bockris [23], în 1969, de Drossbach și Hoff [24], în 1971, de Tunold, Paulsen și Yttredal [25], care s-au ocupat de studiul oxidării anodice a cuprului, raportînd existența unei considerabile „frînări" a reacției de descărcare a clorului. Dintre aceștia, Vandenbroele [20, 22], Triaca [23] și Tunold [25] au găsit, pentru densități de curent mici și medii, o pantă Tafel în acord cu panta teoretică RT/2F, pusă în legătură cu reacția de combinare a atomilor de clor adsorbiți:

$$Cl_{(a)} + Cl_{(a)} \rightarrow Cl_{2(g)} \qquad (1)$$

La densități de curent mai mari, se constată o creștere a pantei Tafel [25], datorită modificării mecanismului reacției anodice a clorului. În continuare se prezintă pe scurt rezultatele principale ale acestor cercetări.

Vandenbroele [22] a studiat reacția de degajare a clorului în topiturile: $AlCl_3$ — NaCl (la 190°) și $PbCl_2$ — NaCl (la 430°) pe electrozi de grafit, folosind densități de curent relativ scăzute, 1—100 mA/cm². Pentru măsurarea supratensiunii s-a folosit metoda tranzientului anodic la deconectarea curentului. La temperatura de 190°C s-a găsit o pantă Tafel $b = 47$ mV, iar pentru $t = 430$°C, $b = 92{,}5 - 278$ mV. Aceste valori ale lui b s-au interpretat ca fiind corespunzătoare unei polarizări de reacție chimică (la 190°C) și, respectiv, unei polarizări datorate reacției de transfer de sarcină (la 430°C). S-au determinat densitățile curentului de schimb real: $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ și $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² pentru cele două temperaturi. Aceste valori par a fi mult mai mici decît cele determinate ulterior de Triaca [23] și Tunold [25] în alte sisteme și la alte temperaturi. De asemenea, este de remarcat că Vandenbroele a obținut pante Tafel apreciabile, la densități de curent relativ mici ($\leqslant 0{,}1$ A/cm²), față de densitățile de curent la care au lucrat alți autori [23, 25], care au mers pînă la 10 A/cm². O explicație ar putea consta în valorile relativ mici ale temperaturilor folosite de Vandenbroele față de ceilalți autori, și bineînțeles în caracteristicile diferite ale sistemelor folosite.

Vandenbroele și Arvia [20] reiau aceste studii (în 1967) în aceleași sisteme: $AlCl_3$ — NaCl și $PbCl_2$ — NaCl, la aceleași temperaturi, respectiv 190 și 430°C, pe electrozi de grafit și platină. Pe lîngă metoda tranzientului anodic folosită anterior, la deconectarea curentului în acest studiu au mai fost utilizate și metoda curbelor curent/potențial în regim staționar, precum și metoda tranzientului anodic la conectarea curentului. Sărurile topite au fost saturate cu clor gazos barbotat în celulă. Pentru reacția anodică a clorului s-a determinat panta Tafel avînd valoarea $RT/2F$, care s-a interpretat ca fiind determinată de reacția de combinare ca etapă lentă în desfășurarea procesului:

$$(Cl)C + (Cl)C \rightarrow 2C + (Cl_2)_e \qquad (2)$$

Triaca și colaboratorii [23] studiază mecanismul de reacție anodică a clorului pe electrozi de grafit în LiCl topit, la densități de curent de pînă la circa 200 A/cm², prin metoda tranzientului galvanostatic. S-a folosit o celulă de construcție specială, cu electrozii coaxiali, pentru a se micșora cît mai mult posibil inductanța proprie a celulei în vederea scăderii oscilațiilor tensiunii care apar la osciloscraf în momentul conectării sau deconectării curentului. Concepția acestui tip de celulă aparține lui Blomberg, Inman și Bockris [26]. S-au folosit două tipuri de electrozi de lucru: a) grafit spectral pur și b) grafit. Din motive legate de micșorarea căderii ohmice IR la densități de curent relativ mari (5 A/cm²) și, de asemenea, pentru a nu avea efecte inductive mari, s-a recurs la o suprafață aparentă a electrodului de lucru pe cît posibil de mică: 0,02 — 0,03 cm². În cazul cărbunelui poros intrarea clorului în celulă s-a făcut printr-un canal (de 3 mm diametru) practicat în anod pînă la 3—5 mm de la vîrful acestuia. Contraelectrodul folosit a fost un cilindru de grafit cu aria expusă efectiv de 60 cm².

Ca electrod de referință s-a folosit o tijă de cărbune poros cu aducțiunea centrală a clorului, introdus într-un compartiment Vycor cu un capilar Luggin plasat la 3—4 mm de suprafața electrodului de lucru. În timpul măsurătorilor anodice clorul s-a insuflat continuu în topituri pentru menținerea sării saturate cu clor și pentru a preveni depunerea litiului pe contraelectrod.

Măsurătorile de supratensiune s-au făcut atît în raport cu electrodul de referință, cît și cu contraelectrodul cu suprafață mare.

Valorile supratensiunii anodice η în regim staționar s-au obținut din platoul curbei de tranzient anodic raportat la potențialul reversibil al electrodului de clor de referință și aplicînd corecția corespunzătoare pentru căderea ohmică. Punctele astfel obținute, reprezentate într-o diagramă $\eta/\log i$ s-au plasat destul de bine pe o linie dreaptă cu o pantă de $\simeq RT/2F$. Pentru aceeași densitate de curent, supratensiunea grafitului spectral este mai mare decît cea a cărbunelui poros cu circa 20 mV. Cele două drepte, pentru cărbune spectral și poros, sînt aproape paralele.

Tabelul 1

VALORILE LUI b, α, i_0 PENTRU DIFERITE SORTURI DE CĂRBUNE

Sort de cărbunie	T,°C	$b \cdot 10^3$, V	$2{,}3(RT/2F) \cdot 10^3$	α	i_0, A/cm²
Spectral	656	93	92	1,97	0,13
Poros	656	90	92	2,04	0,19
Poros	714	93	98	2,10	0,24*
Poros	765	95	103	2,16	0,28*

* Pentru valori ale lui i peste 4 A/cm² panta Tafel descrește, iar valorile potențialului devin neregulate.

Valorile lui b — panta Tafel experimentală, α (din expresia $b = RT/\alpha F$) şi i_0 — curentul de schimb (obţinut prin extrapolarea liniei drepte pînă la $\eta = 0$) sînt prezentate în tabelul 1, la diferite temperaturi, pentru cei doi electrozi de lucru.

Pe baza acestor date, T r i a c a şi colaboratorii conclud că între 650 şi 750°C panta Tafel pentru reacţia anodică a clorului este $RT/2F$. La această pantă corespunde un mecanism de descărcare rapidă a ionilor de clor, urmat de o reacţie de combinare înceată a intermediarilor adsorbiţi în condiţiile unei izoterme de adsorbţie de tip Langmuir la grade de acoperire scăzute sau în condiţiile unei adsorbţii Temkin — neactivate [1].

T u n o l d şi colaboratorii [25] au studiat procesul de descărcare anodică a clorului pe un cărbune vitros şi pe încă 5 tipuri de materiale grafitoase în sistemul topit NaCl — AgCl, la 750°C. Au fost obţinute curbele supratensiune/densitate de curent pentru cele 6 tipuri de materiale de electrod, într-un interval de densităţi de curent pornind de la cîţiva mA/cm² pînă la apariţia efectului anodic (1,2—6 A/cm²). Pentru determinarea supratensiunii s-a lucrat cu electrod de referinţă de clor, care a constat dintr-o tijă de 6 mm diametru din grafit spectroscopic pur „spălat" la exterior cu un curent de clor. Folosind metoda impulsurilor galvanostatice singulare s-a măsurat căderea ohmică de tensiune între electrodul de referinţă şi anod.

Catodul a constat dintr-un fir de argint plasat într-un tub de cuarţ şi protejat contra clorului gazos printr-o diafragmă de cuarţ sinterizat. Acest electrod a constituit totodată şi cel de-al doilea electrod de referinţă.

Ca electrozi de lucru (anozi) s-au folosit pastile din materialele menţionate, în formă cilindrică sau semisferică, capsulate în nitrură de bor şi în cuarţ. La cei de formă semisferică suprafaţa aparentă a fost de 0,6 cm², iar la cei cilindrici de 0,3 cm².

Supratensiunea s-a determinat prin măsurători de potenţial în regim staţionar, pentru diverse densităţi de curent, şi anume ea s-a definit ca diferenţă între potenţialul electrodului de referinţă de clor şi potenţialul electrodului anodic de lucru, făcîndu-se corecţia ohmică de tensiune. Densitatea de curent s-a modificat crescînd treptat pînă s-a ajuns la efectul anodic. La densităţi de curent medii şi ridicate, s-au constatat oscilaţii considerabile ale potenţialului, datorită degajării clorului gazos. Valoarea maximă a acestor oscilaţii atinge 10—15% din potenţialul măsurat.

Diagramele η/i s-au reprezentat folosind valorile medii ale potenţialelor măsurate. În unele experienţe s-au luat în considerare valorile minime ale potenţialului măsurat, deoarece acestea s-ar putea să corespundă mai bine la o suprafaţă mai liberă de bule de gaze.

În ceea ce priveşte determinarea căderii ohmice între electrodul de lucru (anod) şi electrodul de referinţă trebuie menţionat faptul că s-a lucrat cu metoda impulsurilor galvanostatice de formă dreptunghiulară, lucrîndu-se într-o bază de timp de 1 — 2μs/cm (la osciloscop). S-a constatat prezenţa unor tranzienţi în răspunsul celulei la impulsuri, datorită unor impedanţe existente în circuitele electrice care nu au putut fi evitate. Aşa cum au constatat şi alţi autori [27], aceşti tranzienţi s-au putut limita ca durată la valori sub 0,5 μs.

Cu aceste precizări referitoare la condiţiile de lucru, se prezintă în continuare rezultatele obţinute de T u n o l d şi colaboratorii săi. Astfel, la densităţi de curent relativ mici, cele mai multe curbe experimentale η/i obţinute s-au putut reprezenta prin linii drepte a căror pantă Tafel varia între 100 şi 110 mV/unit. log. Pentru carbon vitros această linie dreaptă merge pînă la circa 75% din densitatea de curent critică (efect anodic). Apoi, linia se curbează în sus. Curbele η/i pentru ceilalţi electrozi anodici folosiţi prezintă aluri destul de diferite faţă de cărbunele vitros. Pentru grafit spectral a fost găsită o a doua zonă liniară cu o pantă Tafel de 150—165 mV/unit. log. De asemenea această a doua zonă liniară a fost mai mult sau mai puţin pronunţată

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI REZULTAŢI DIN MĂSURĂTORI ÎN REGIM STAŢIONAR

Sort de cărbune	$b = d\eta/d \log i$			i'_0, mA/cm²	Efect anodic	
	b_1	b_2	b_3		i_{crit}, A/cm²	η_{crit}, mV
Carbon vitros	100—110			15—25	1,8—2,2	210—225
Grafit pirolitic	a. 100—107	153—157	270—280	15;30—40	1,2	290
	b. 102—114	163—180	286—314	17—20	3,2—4	270—340
	c. 100—110	152—167	275—285	50—60	3,6—4,3	306—315
Grafit spectral	a. 100,108	149	360	140	4,4	320
	b. 100—104	148—165	413—480	100—120	3,3	280—300
(AGKSP)	c. 102,103	165,171	278	230,280	3,4;6,0	234,300
(AGKSP)	d. 102—104	148—166		100—200	3,7—4,0	264—318
(AUC)	e. 112	200—220	356	180	3,2	250—300

pentru grafitul pirolitic şi pentru cel spectral. În unele experienţe panta a doua nu apărea prea evidentă.

Pentru grafit spectral s-a găsit şi o a treia parte liniară a curbei η/i la densităţi de curent ridicate, în apropierea zonei de apariţie a efectului anodic. Această zonă avea pante variind între 360 şi 480 mV/unit. log. pentru diferiţi electrozi. Pentru unele tipuri de grafit, curbele η/i obţinute au fost mai puţin reproductibile la densităţi de curent ridicate unele dintre ele avînd o formă mai mult sau mai puţin pronunţat convexă faţă de axa curentului. Totuşi, şi aceste curbe au prezentat zone liniare în domenii cu densităţi de curent considerabile. Pentru un tip de grafit (AUC) s-a găsit o pantă de 200 mV/unit. log. pentru densităţi de curent medii. În tabelul 2 sînt date principalele rezultate experimentale obţinute de T u n o l d pentru: b_1, b_2, b_3 — cele trei pante Tafel constatate pe curbele η/i, i_0 — densitatea curentului de schimb, i_{crit} — densitatea curentului la efect anodic, η_{crit} — supratensiunea corespunzătoare densităţii de curent la efect anodic.

Comparînd pantele Tafel experimentale (tabelul 2) cu cele teoretice corespunzătoare diverselor mecanisme de reacţie posibile, T u n o l d ajunge la următoarele concluzii: pantele experimentale avînd valoarea de 100—110 mV/unit. log. găsite pentru toate tipurile de grafit folosite, la densităţi de curent relativ scăzute, corespund la o pantă Tafel teoretică de $RT/2F$. Singura reacţie posibilă care poate da o astfel de pantă este reacţia de combinare (1) în condiţiile izotermei de adsorbţie Langmuir sau Temkin-neactivat. Pentru carbonul vitros se pare că reacţia de combinare este singurul stadiu care controlează viteza procesului pe întregul domeniu de densităţi de curent.

În acord cu T h o m a s [28] se poate găsi o pantă constantă pînă la 70—80% din densitatea de curent corespunzătoare lui $\theta = 1$ în condiţiile izotermei de adsorbţie Temkin. Acest lucru concordă cu rezultatele experimentale obţinute de T u n o l d pentru cărbunele vitros, în ipoteză că $\theta = 1$ corespunde la acest electrod cu efectul anodic.

Pentru pantele cu valori mai mari de 100—110 mV/unit. log, care se obţin la densităţi de curent medii şi mari, există cîteva explicaţii posibile pe care T u n o l d le menţionează. Astfel, el afirmă că difuziunea superficială nu pare să urmeze reacţiei de combinare ca etapă determinantă a vitezei procesului la grade de acoperire θ ridicate.

În cazul grafitului poros, căderea ohmică sau procesele de transport din pori ar putea să conducă la o schimbare a pantei curbei η/i care să explice pantele obţinute cu valori de circa 200 mV/unit. log. la electrozii din grafit AUC. Aceasta ar putea fi panta unui proces de combinare în pori, care să determine viteza procesului de ansamblu. Valoarea teoretică limită a unui astfel de proces calculată într-un por ideal ar fi de două ori mai mare decît panta aceluiaşi proces care s-ar desfăşura pe o suprafaţă netedă [29]. Totuşi, acest mecanism nu poate explica pantele ridicate corespunzătoare electrozilor din grafit neporos.

Variaţia suprafeţei datorită bulelor de gaze care aderă pe electrod ar putea fi o explicaţie posibilă, pentru pantele ridicate, avînd în vedere că unii cercetători au arătat că bulele de gaze au tendinţa de a creşte şi de a se „lipi" de electrod, reducînd astfel suprafaţa activă a acestuia [30—32]:

Totuşi este dificil să se explice diferenţele mari care apar în ceea ce priveşte aspectul curbei η/i în cazul cărbunelui vitros, faţă de ceilalţi electrozi ca un efect al bulelor de gaz.

Fără îndoială acest efect poate explica curbarea în sus a unor linii în apropierea efectului anodic. Faptul că bulele de gaze afectează partea superioară a curbelor η/i a rezultat în mod evident din dispersia punctelor de pe unele curbe şi din variaţia curbelor pentru electrozi de forme diferite.

Măsurătorile de cădere ohmică de tensiune ca o funcţie de densitatea de curent nu au dus la o creştere substanţială a rezistenţei la densităţi de curent ridicate. Prin urmare, căderea ohmică în orice compus format pe suprafaţa electrodului a fost prea mică pentru a fi răspunzătoare de diferenţele semnalate între diversele curbe η/i.

La densităţi mari de curent, comparînd pantele obţinute cu cele teoretice, rezultă că mecanismul reacţiei activate ion + atom $Cl^- + Cl(ads) \rightarrow$ $\rightarrow Cl_2(g) + e$ (3) pare să se potrivească cel mai bine.

S t e r n b e r g şi P e t r e s c u [33] studiază descărcarea clorului pe un cărbune spectral în amestecul eutectic AgCl—KCl la diverse temperaturi (400, 500, 600, 700°C). Ei folosesc metoda galvanostatică în regim staţionar pentru a ridica curbele densitate de curent/supratensiune. Corecţia ohmică s-a făcut prin determinarea rezistenţei cu ajutorul metodei impulsurilor galvanostatice. La toate temperaturile studiate, ei au obţinut, pentru densităţi de curent scăzute, panta Tafel corespunzătoare celei teoretice

Tabelul 3

COMPARAŢIE ÎNTRE VALORILE TEORETICE ŞI CELE EXPERIMENTALE ALE PANTEI TAFEL LA DESCĂRCAREA CLORULUI PE CĂRBUNE SPECTRAL

T,°C	b_{exp}	$b_{teoretic}$	Mecanism posibil
400	75	67	Reacţia (2), izot. Temkin-neactivat.
	525	400	Mecanism combinat, Temkin-activat (1)+(2)
500	80	77	Reacţia (2) izot. Temkin-neactivat
	480	458	Mecanism combinat (1) + (2). Temkin, activat
600	92	86	Reacţia (2) izot. Temkin- neactivat
	550	517	Mecanism combinat, Temkin-activat
700	96	96	Reacţia (2) izot. Temkin—neactivat
	400	396	Reacţia (3) Langmuir sau reacţia (1)+(3) (orice izotermă)

$RT/2F$, rezultînd că în acest domeniu de intensităţi (sub 1 A/cm^2) reacţia de combinare eterogenă este cea care determină viteza de desfăşurare a procesului. La densităţi de curent relativ mari (peste 1 A/cm^2) s-au găsit pante Tafel mai mari decît cele anterioare. Aceste modificări de pantă se pun pe seama unor mecanisme posibile (tabelul 3).

Concluzii

Din analiza studiilor experimentale asupra procesului de descărcare a clorului în săruri topite se impune concluzia că oxidarea anodică a clorului la densităţi de curent relativ scăzute (sub 1 A/cm^2) se desfăşoară cu o pantă Tafel egală cu $RT/2F$, care corespunde reacţiei de combinare ca etapă lentă în desfăşurarea procesului: $Cl_{(a)} + Cl_{(a)} \rightarrow Cl_{2(g)}$. La densităţi de curent mai mari (peste 1 A/cm^2) mecanismul de reacţie se complică, panta Tafel devenind mai mare de $RT/2F$.

Bibliografie

1. Petrescu, V. şi Petrescu, S. Rev. Chim. **26**, nr. 10, 1975, p. 814
2. Gileadi, E. Electrosorption, Plenum Press, New-York, 1967, p. 5
3. Smirnov, M. V, Pal'guev, S. F. şi Ivanovski, L. E. Zhur. fiz. Khim., **29**, 1955, p. 772
4. Piontelli, C., Sternheim, G. şi Fumagalli, F. La Riecerca Sci, **28**, 1958, p. 160.
5. Piontelli, R. Ann. New-York Acad. Sci., **79**, 1960, p. 1025
6. Sternberg, S. şi Marchidan, D. L. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 218, 1961, p. 250.
7. Murgulescu, I. G., Sternberg, S., Medinţev, L. şi Musteţea, G. Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 65
8. Murgulescu, I. G., Sternberg, S. şi Medinţev, L. Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 219
9. Murgulescu, I. G., Sternberg, S. şi Bejan, L. Rev. Roumanie Chim., **11**, 1966, p. 447
10. Fondanaiche, J. C. şi Kikindai, T. Compt. rend., **260**, 1965, p. 2801
11. Fondanaiche, J. C. şi Kikindai, T. Compt. rend., **260**, 1965, p. 5517
12. Fondanaiche, J. C. Commis Energ. At., Rapport CEA-R Franţa, 1967, p. 3135
13. Fondanaiche, J. C. şi Kikindai, T. Bull. Soc. chim. France. **5**, 1968, p. 1914
14. Fondanaiche J. C. şi Kikindai, T. Bull. Soc. chim. France, **5**, 1968, p. 1921
15. Shams, El, Din, A. M., Electrochim. Acta, **4**, 1961, p. 242
16. Watanabe Nobuatsu, Ohara Yoji şi Kauo Shago, Denki Kagaku, **34**, 1968, p. 729; Chem. Abstr., **70**, 1969, p. 73539
17. Yoshizawa Shyiro, Takehara Zeniehiro, Ito Yasuhiko şi Oko Kazuvski, Denki Kagaku, **36**, 1968, p. 156; Chem. Abstr. **69**, 1968, p. 24006
18. Vetyukov, M. M. şi Francis, D. Fiz. Khim. Electrokhim. Rasplav. Solei Shlokov, Tr. 4-vo Vses. Soveshch., Metallurghia, Moskva 1970, p. 35
19. Drossbach, P. Z. Elektrochem., **60**, 1955, p. 387
20. Vandenbroele, H. J., Rev. Fac. Cinc. quim. Univ. nac. La Plata, **34**, 1964, p. 215; Chem. Abstr., **65**, 1965, p. 16499
21. Hoff, H. Dissertation, Tech. Hoch. München, 1965
22. Vandenbroele, H. I. şi Arvis, A. J. Anales Asoc. quim. argentina, **55**, 1967, p. 21
23. Triaca, W. E., Solomons, C. şi Bockris, J. O'M. Electrochim. Acta, **16**, 1971, p. 2101
24. Drossbach, P. şi Hoff, H. Electrochim. Acta, **14**, nr. 1, 1969, p. 89
25. Tunold, R., Bo, H. M., Paulsen, K. A. şi Yttridal J. O. Electrochim, Acta, **16**, 1971, p. 2101
26. Blomberg, E,. Inman, D. şi Bockris, J. O'M. Rev. Sci. Instr. **32**, 1961, p. 11
27. Kooijman, D. J. şi Sluyters, J. H. Electrochim. Acta **11**, 1966, p. 1147
28. Thomas, J. G. N. Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 1603
29. de Levie, R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **6**, editor P. Delahay şi Tobias R., Ed. Interscience, New-York, 1967, p. 329
30. Gessler, I. Dissertation, Tech. Hoch. München, 1967
31. Piontelli, R. Electrochim. Metall, **1**, 1966, p. 1
32. Drossbach, P., Hashino, T., Krahl, P. şi Pfeifer, W., Chem. Ing. Techn. **33**, 1961, p. 84
33. Sternberg, S. şi Petrescu, V. Rev. Roumaine Chim. **20**, 1975, p. 159

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A SILICEI ACTIVE

BREVET R.S.R. nr. 58189

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a silicei active, prin trecerea unei soluţii de silicat alcalin peste o masă schimbătoare de ioni.

În scopul obţinerii unui produs cu activitate ridicată, se supune reacţiei de schimb ionic, o soluţie de silicat alcalin, cu concentraţia de 3—5% SiO_2, condiţionată în prealabil prin adaos de silicasol alcalinizat la $pH = 9—11$, în proporţie de 1—5% faţă de soluţia de silicat. Solul rezultat se deshidratează prin încălzire la 160—300 °C, cu un gradient de temperatură de 3—7 °C/h, timp de 40—48 h.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se obţine silice activă de mare puritate, cu activitate dorită, printr-o simplă trecere prin răşina schimbătoare de ioni, urmată de deshidratarea solului obţinut, fără spălare, filtrare sau purificare complicată;

— puritatea silicei active solide obţinută întrece pe aceea a silicei active obţinută prin metodele chimice;

— foloseşte o aparatură foarte simplă, de volum relativ mic şi puţin costisitoare.

Dosar nr. 69.356 Int. cl.: C 01 B 33/18
Data înregistrării: 11.01.1972 C.Z.U.: 546.284
Data publicării: 25.03.1975 Cl.: 12 i, 33/14

Autori:

Ing. Aurel Lazăr
Ing. Letiţia Nemeş
Ing. Dumitru Deică
Ing. Ioan Peteu
Ing. Ştefan Lupan

Titular:

Combinatul de produse sodice—Ocna Mureş

TEODOR SEGĂRCEANU
ANDREI CORNEA
MARIUS VLĂDULESCU
TEODOR VELEA

Influența adaosurilor la electrodepunerea cadmiului din soluții sulfurice

D.C. 541.135.2:546.48

The paper contains an experimental and theoretical study on the influence of the additions of organic surface-active agents on the purity and structure of the cathodic deposits obtained in the electrolysis process of cadmium in sulphuric solutions. By using as additions glue, calcium lignosulphate and polyacrylamide it has been possible to establish their favourable influence in certain concentration fields. Favourable effects have been recorded with glue additions at concentrations of 0.8—1.5 g/l and at a cathodic current density of 60—75 A/sq m, when cadmium of 99.90—99.95% purity has been obtained.

Materia primă necesară pentru obținerea cadmiului o constituie subprodusele rezultate din metalurgia zincului, a plumbului și a cuprului, cum ar fi prafurile volatile de la topire, prăjire sau aglomerare, apele de la spălarea gazelor de la operațiile amintite, turtele de la purificarea soluțiilor de sulfat de zinc, aliajul Cd-Zn de la rectificarea zincului și primele fracțiuni volatile de la obținerea albului de zinc.

Metodele de prelucrare a acestor produse secundare depind de conținutul în Cd și de natura lor fizică și chimică. Prin tratarea acestora pe cale uscată sau umedă se obțin, în final, soluții cu 20—100 g/l Cd, impurificate cu Zn, Pb, Cu, Fe, Tl. Aceste soluții se supun procedeului de cementare cu praf de zinc, cînd se obține un burete brut de cadmiu, care conține alături de 80—90% Cd și alte impurități, mai ales dintre acelea care au potențialul de descărcare mai mare decît al cadmiului.

Prelucrarea buretelui brut de cadmiu pentru obținerea unui cadmiu pur se face prin procedee piro- și hidrometalurgice.

Procedeul pirometalurgic constă în topirea buretelui urmată de distilarea fracționată în coloane New-Jersey. Utilizarea acestui procedeu este însoțită de pierderi mari de cadmiu (de la 10 la 15%), necesită un consum mare de energie și utilaje scumpe și pretențioase.

Procedeul hidrometalurgic constă în solubilizarea cu acid sulfuric a buretelui de cadmiu și purificarea soluțiilor obținute, urmată fie de o cementare finală, fie de o electrodepunere a cadmiului din soluție, și de o topire a buretelui sau a depunerii catodice sub un strat de NaOH.

În mod obișnuit concentrațiile soluțiilor de electroliză sînt cuprinse între următoarele valori: 50—200 g/l Cd, 5—30 g/l H_2SO_4, 5—50 g/l Zn, 10^{-4}—10^{-2} g/l Cu, 10^{-3}—10^{-2} g/l Tl, 10^{-3}—10^{-2} g/l Pb, 10^{-4}—10^{-3} g/l As, 10^{-3}—0,5 g/l Ni, 10^{-2}—10^{-1} g/l Fe, 10^{-1}—10g/l Mn [2, 5, 11].

Procedeul electrochimic are avantajul obținerii unor depuneri pure de cadmiu cu randamente mari, în condiții de lucru accesibile și cu un consum de reactivi și de energie scăzut, motiv pentru care a căpătat o largă răspîndire.

Celulele de electroliză folosite la depunerea cadmiului sînt cu electrozi ficși și rotitori. În celule cu electrozi ficși se folosesc densități catodice de curent de 45—60 A/m², uneori 100 A/m² [2,6—8,12], iar în cele cu catozi rotitori de 260—300 A/m² [2, 12].

Limitarea densității de curent se datorează în esență tendinței cadmiului de a forma depozite dendritice, tendință care crește cu densitatea catodică de curent. Formarea dendritelor este o consecință a supratensiunii mici care însoțește descărcarea cadmiului din soluții de săruri simple [5, 7, 12].

În tabelul 1 se ilustrează legătura existentă între structura depozitului și supratensiune [1].

Tabelul 1

RELAȚIA ÎNTRE SUPRATENSIUNE, CURENTUL DE SCHIMB ȘI STRUCTURA DEPUNERII METALICE

Parametrul	Metalul		
	Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn	Bi, Cu, Zn	Co, Fe, Ni
Supratensiunea, V	$\leqslant 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-1}
Curentul de schimb I_0, A/cm²	$10^{-1}-10^{-3}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-8}-10^{-9}$
Mărimea liniară a granulelor, cm	10^{-3}	$10^{-3}-10^{-4}$	10^{-5}

Ridicarea supratensiunii de descărcare a cadmiului prin complexare cu complexanți anorganici, în scopul obținerii depunerilor microcristaline, se practică numai pentru acoperiri metalice. În instalațiile industriale de electroliză îmbunătățirea structurii depunerii se face prin adaos de agenți organici activi, care se

Tabelul 2

COMPOZIȚIA SOLUȚIEI INIȚIALE ȘI COMPOZIȚIA MEDIE A DEPOZITULUI CATODIC

Element	Cd	Zn	Cu	Pb	Fe	As	Al	Tl	Ni	Ag	Co	Sb	Mn	Cl
Conc. în soluție, g/l	85	13,2	0,041	0,007	0,31	$1,3.10^{-3}$	0,1	0,112	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	0,035	$<2.10^{-2}$
Procent în depozit	~ 99	~ 10^{-3}	*	*	10^{-3}—5.10^{-3}	$<10^{-3}$	~ 10^{-3}	~ 10^{-3}	~ 10^{-3}	~ 10^{-3}	~ 10^{-3}	$<2.10^{-2}$	$<10^{-3}$	—

* Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6.

adaugă cu scopul de a se putea lucra la densități de curent mai mari și de a se obține în același timp și o depunere sub formă de foaie, fără dendrite.

Acțiunea acestor adaosuri se poate explica fie prin adsorbția lor cu precădere pe microproeminențe, împiedicînd astfel creșterea acestora, fie prin complexarea cadmiului [2, 9, 10].

Adaosurile cele mai utilizate sînt: cleiul de oase, gelatina, ureea, tioureea, floculanții poliacrilamidici, lignosulfonatul de calciu, dextrină, *m*-toluidină, sulfatul de nicotină [2, 5, 6, 8—12].

Adaosurile au o acțiune favorabilă numai în anumite limite de concentrație.

Aspectul și puritatea depunerii de cadmiu sînt, de asemenea, influențate și de compoziția chimică a soluției. De exemplu, metalele alcalino-pămîntoase nu se descarcă, dar micșorînd supratensiunea de descărcare a cadmiului înrăutățesc calitatea depunerii [12]. Zincul, la concentrații peste 50 g/l, și Tl, la concentrații de peste 10 mg/l, mai ales dacă acesta din urmă este însoțit și de ionii Cl^-, au acțiune nefavorabilă, deși participarea lor la depunere este neglijabilă.

Plumbul și cuprul ca impurități frecvente în soluție se descarcă simultan cu cadmiul, impurificînd nedorit depozitul.

Prezența elementelor cu mai multe stări de oxidare, Fe, Mn, Tl, dacă depășesc anumite limite, micșorează randamentul de curent, datorită proceselor redox [12].

Aciditatea soluțiilor nu influențează semnificativ depunerea, deoarece supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe cadmiu (—0,67; —1,05 V) este suficient de mare pentru a nu scădea sensibil randamentul de curent [1, 4, 12].

La scăderea concentrației de cadmiu sub 20 g/l influența negativă a impurităților crește, mărindu-se și tendința de formare a depozitelor dendritice.

Cînd concentrația impurităților din soluții depășește anumite limite este necesară purificarea soluțiilor prin diferite metode, și anume: prin precipitări selective [12, 13], prin electroliză [12] cu schimbători de ioni [11], prin absorbție pe cărbune activ sau prin cementări selective [12].

În această lucrare s-a urmărit influența unor adaosuri în soluția de cadmiu care să determine o îmbunătățire a aspectului și purității depunerii catodice, fără o purificare prealabilă a electrolitului. Rezultatele experimentale obținute au arătat că adaosurile de agenți activi în anumite limite de concentrație, pe lîngă o îmbunătățire a aspectului depunerii catodice, pot realiza și o îmbunătățire a compoziției chimice a acesteia.

Lucrări experimentale

Lucrările de cercetare au fost conduse într-o cuvă din material plastic cu un volum de soluție de 450 cm^3, folosind un catod de aluminiu cu o suprafață activă de 45 cm^2 și un anod din plumb aliat cu 1% Ag, cu o suprafață de 60 cm^2, la o distanță de catod de 50 mm. Soluțiile supuse electrolizei au fost preparate direct prin dizolvarea unui burete de cadmiu obținut din prelucrarea prafurilor și a soluțiilor rezultate dintr-o instalație industrială de obținere a zincului și plumbului. Compoziția soluției este redată în tabelul 2.

Ca adaosuri s-au utilizat: clei, lignosulfonat de calciu și o poliacrilamidă (Medasol).

În procesul de electroliză s-au studiat influența densității catodice de curent a naturii și a concentrației adaosurilor asupra procentului de plumb și de cupru din depunere precum și influența asupra aspectului depozitului. Timpul de desfășurare a electrolizei a fost de 24 ore, iar numărul de determinări pentru aceleași condiții de lucru a fost de pînă la trei.

Analiza depunerii catodice s-a făcut prin metoda polarografică pentru cupru, plumb și zinc, prin metoda absorbției atomice de masă pentru fier și stibiu, pentru restul elementelor folosindu-se metoda emisiei spectrale.

Rezultatele lucrărilor experimentale sînt prezentate în tabelele 2 și 3 și în diagramele din figurile 1—6.

Din studiul diagramelor se observă o influență clară a adaosurilor asupra compoziției depozitului în funcție de diferite densități de curent. Procentul de plumb și de cupru în absența adaosurilor este redat pe ordonata diagramelor din figurile 5 și 6.

Interpretarea rezultatelor

Adaosurile de lignosulfonat de calciu nu au avut influență favorabilă asupra structurii depozitului, cu toate că la electroliza plumbului acesta a dat rezultate bune. Formarea depozitelor sub formă de dendrite sau de burete prin adăugarea de lignosulfonat de calciu trebuie pusă pe seama apariției în soluție a ionilor de Ca^{+2}, care au un efect defavorabil asupra electrocristalizării cadmiului în structuri fine.

Tabelul 3

REZULTATE OBȚINUTE LA ELECTROLIZA SOLUȚIILOR SULFURICE DE CADMIU LA DIFERITE DENSITĂȚI DE CURENT ȘI CONCENTRAȚII DE ADAOSURI

Nr. crt.	Dc, A/m²	Adaos		Rand. curent, %	Consum energie, kWh/kg	Aspectul depozitului
		tip	mg/l			
1	45	clei	89	94,1	1,19	foaie compactă
2	45	clei	444	93,16	1,20	foaie compactă cu dendrite pe margini
3	45	clei	888	93,8	1,20	foaie compactă
4	60	clei	177	80,60	1,43	foaie compactă cu dendrite pe margini
5	60	clei	1334	86,0	1,34	foaie compactă
6	75	clei	888	91,84	1,21	foaie compactă cu dendrite pe margini
7	75	clei	1776	97,20	1,20	foaie compactă
8	45	Medasol	0	92,50	1,21	foaie compactă
9	45	Medasol	22,2	92	1,22	foaie compactă
10	45	Medasol	36,8	94,23	1,18	foaie compactă cu dendrite pe margini
11	45	Medasol	100	87,49	1,28	foaie cu dendrite pe toată suprafața
12	60	Medasol	0	92,8	1,24	foaie compactă
13	60	Medasol	22,2	90,0	1,28	foaie cu dentrite pe toată suprafața
14	75	Medasol	26,6	91,20	1,29	foaie cu dendrite pe toată suprafața
15	45	lignosulfonat de calciu	400	92,84	1,21	foaie cu dendrite pe toată suprafața
16	45	lignosulfonat de calciu	1200	94,92	1,18	pulbere metalică
17	60	lignosulfonat de calciu	400	94	1,22	foaie cu dendrite pe toată suprafața
18	60	lingosulfonat de calciu	1200	89,2	1,29	pulbere metalică

Poliacrilamida a îmbunătățit structura depozitului la concentrații între 10 și 20 mg/l, iar cleiul, la concentrații între 0,8 și 1,5 g/l. Efectul cleiului este vizibil și la densități catodice de curent de 75 A/m²; în aceste condiții poliacrilamida influențează negativ depunerea, provocînd apariția dendritelor care scurtcircuitează electrozii. Mărirea densității catodice de curent la peste 75 A/m² duce la formarea depozitelor cu structură foarte neomogenă, indiferent de natura adaosurilor.

În condițiile adăugării de poliacrilamidă în intervalul de 10—20 mg/l, cînd depozitul este de bună calitate, procentul de plumb poate fi scăzut cu 25—50%, față de procentul de plumb din depozitele obținute în absența adaosurilor. În același interval de concentrație a poliacrilamidei, procentul de cupru practic nu se modifică, scăderea conținutului de cupru cu creșterea concentrației de adaos neprezentînd interes, întrucît în aceste condiții se obțin depozite cu structură slabă.

Pentru clei există o concentrație optimă de adaos cuprinsă între 0,8 și 1,5 g/l, cînd se obțin atît depuneri cu structură bună, cît și cu conținut redus de plumb și cupru. În aceste condiții, conținutul de plumb și de cupru scade de la 0,06—0,11 la 0,04% pentru plumb și de la 0,02—0,05 la 3—8.10^{-3}% pentru cupru.

Modul de acțiune a acestor adaosuri este destul de dificil de explicat și de interpretat. În absența adaosurilor, cu toate că se obțin depuneri cu caracteristici cristaline bune, procentul de plumb și de cupru este mare și crește cu densitatea catodică de curent. Acest fenomen este relevat prin reprezentarea grafică (fig. 7) a raportului dintre curentul mediu de descărcare al plumbului și cadmiului și a raportului dintre curentul mediu de descărcare al Cu și Cd, raporturi care se măresc cu creșterea densității catodice de curent. Această comportare indică o creștere mai accentuată a supratensiunii de descărcare a cadmiului, decît a plumbului și cuprului, cu densitatea catodică de curent.

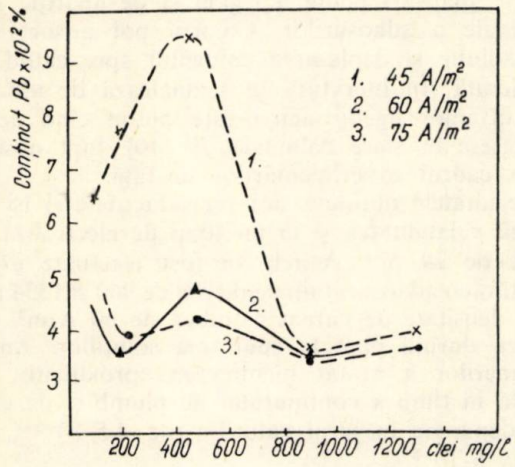


Fig. 1. Variația conținutului de Pb din depozitul catodic funcție de concentrația de clei adăugat.

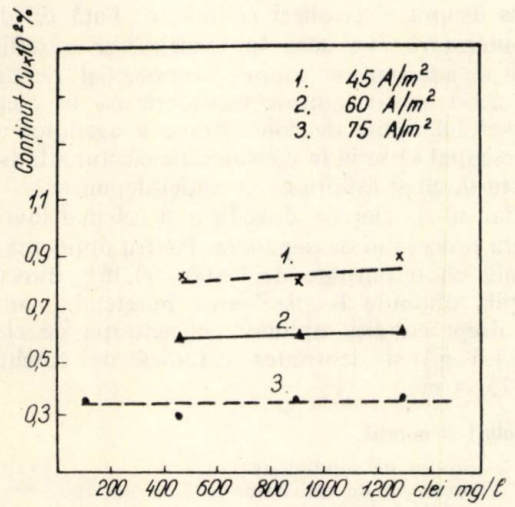


Fig. 2. Variația conținutului de Cu din depozitul catodic funcție de concentrația de clei adăugat.

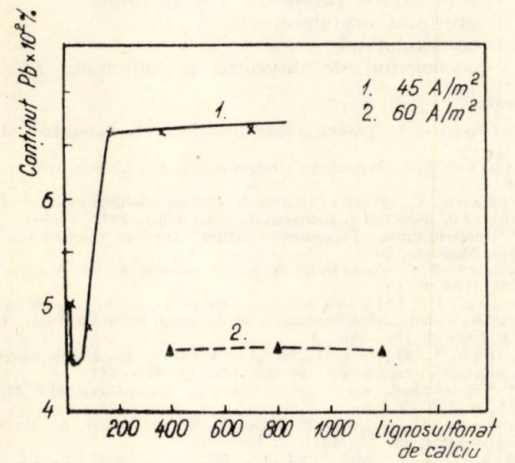


Fig. 3. Variația conținutului de Pb din depozitul catodic funcție de concentrația de lignosulfonat de Ca adăugat.

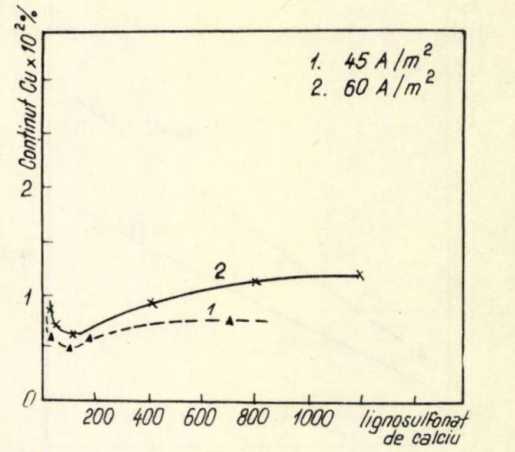


Fig. 4. Variația conținutului de Cu din depozitul catodic funcție de concentrația de lignosulfonat de Ca adăugat.

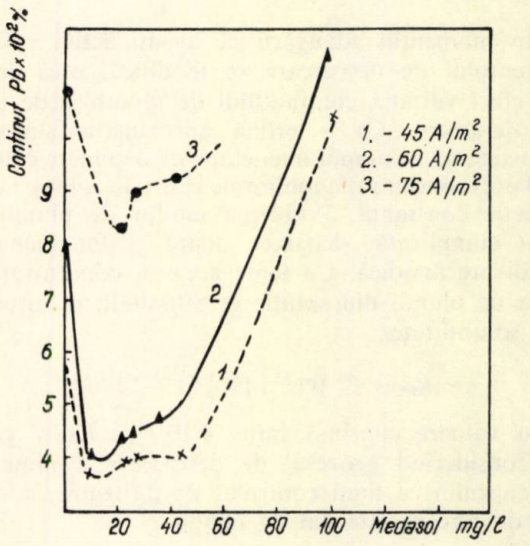


Fig. 5. Variația conținutului de Pb din depozitul catodic funcție de concentrația de Medasol adăugat.

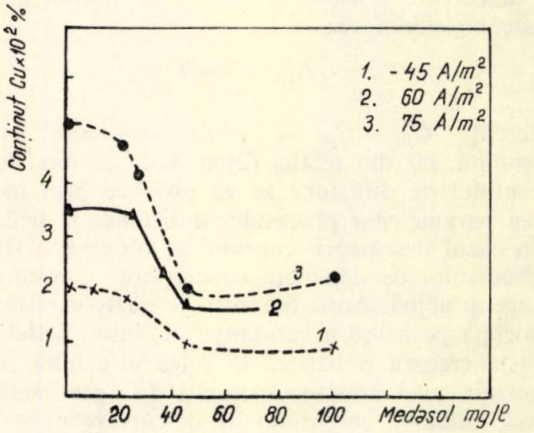


Fig. 6. Variația conținutului de Cu din depozitul catodic funcție de concentrația de Medasol adăugat.

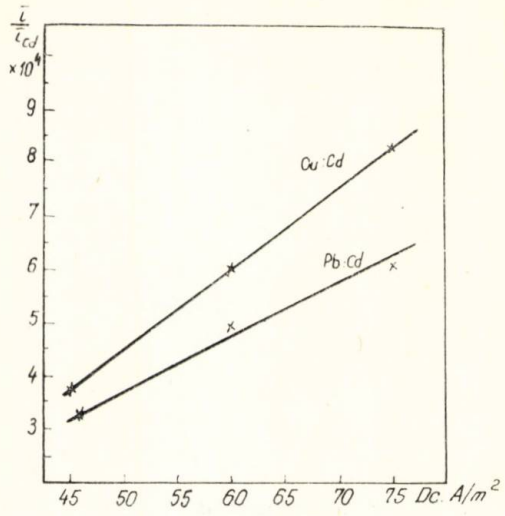


Fig. 7. Variația rapoartelor curenților de descărcare ai Pb și Cd și ai Cu și Cd cu densitatea de curent.

În momentul adăugării de agenți activi valoarea curentului de descărcare se modifică, ceea ce are ca efect variația conținutului de plumb și de cupru în depunere. Ca o primă aproximație s-a putut constata că în timpul unei etape de depunere catodică (24 ore) concentrația ionilor de cupru în soluție rămîne practic constantă. Problema ionilor de plumb este mai complicată, deoarece apare și fenomenul de dizolvare anodică. Cu toate acestea, concentrația de ioni de plumb din soluție este limitată de produsul de solubilitate:

$$K_{ps} = \gamma_{\pm}^2 \, [Pb^{2+}] \, [SO_4^{2-}] = 2{,}2 \cdot 10^{-8} \qquad (1)$$

la o valoare cuprinsă între 4.10^{-3} și 7.10^{-3} g/l [3].

Considerînd procesul de descărcare a plumbului și cuprului ca fiind controlat de difuziune, curentul de descărcare este dat de relația:

$$i_j = zFD_j \frac{1}{1 - t_{j+}} \cdot \frac{C_{jo} - C_{jc}}{\delta} \qquad (2)$$

Deoarece raportul dintre curentul total și curenții de descărcare a Cu^{2+} și Pb^{2+} este foarte mic, se poate considera că:

$$t_{j+} = \frac{i_j}{I} \simeq 0. \qquad (3)$$

Diferența $C_{jo} - C_{jc}$ se poate considera practic constantă, iar din relația (2) se vede că modificarea curentului de difuziune se va produce prin modificarea parametrilor procesului difuzional D și δ.

În cazul descărcării cuprului se observă o frînare a procesului de depunere cu creșterea concentrației de agenți activi. Acest fenomen se poate explica prin adsorbția pe catod a substanței organice, astfel încît aceasta creează o barieră în calea difuziunii. După adsorbția unei anumite cantități de agent activ pe catod, valoarea curentului de descărcare nu se mai modifică.

În cazul descărcării plumbului, procesul este mai complex, curbele avînd o alură cu maxime și paliere.

Comportarea deosebită a ionilor în prezența diferitelor adaosuri poate fi legată și de apariția stării coloidale a adaosurilor. Coloizii pot adsorbi ioni din soluție și deplasarea coloizilor spre catod este accelerată. În literatură se semnalează de altfel că efectul unor agenți activi este optim cînd aceștia se găsesc în stare coloidală, [9—10], fapt observat și în cadrul experimentărilor de față.

Rezultatele obținute sînt reproductibile și își păstrează valabilitatea și la un timp de electroliză mai mare de 24 ore. Astfel, au fost efectuate experimentări cu adaosuri inițiale de clei de 960 și 1334 mg/l, la o densitate de curent catodică de 60 A/m², electroliza durînd pînă la epuizarea soluțiilor. Analiza depunerilor a arătat menținerea aproximativ constantă în timp a conținutului de plumb și de cupru din depunere în jurul valorilor de $4{,}5 \cdot 10^{-2}$%, respectiv $6 \cdot 10^{-3}$%.

Concluzii

Experimentările efectuate cu trei clase diferite de agenți organici: clei, lignosulfonat de calciu și poliacrilamidă au relevat influența specifică a fiecărui adaos asupra electrolizei cadmiului. Față de datele din literatură, s-a scos în evidență și o influență certă a adaosurilor asupra compoziției depunerii. Din acest motiv autorii consideră că în alegerea intervalului optim de concentrație a agenților activi este esențial să se ia în considerație efectul atît asupra structurii, cît și asupra compoziției depunerii.

Adaosul de clei s-a dovedit a fi cel mai favorabil asupra procesului de depunere. Pentru obținerea unui cadmiu cu o puritate de 99,90—99,95% direct din soluțiile obținute la dizolvarea buretelui, s-au stabilit drept condiții optime: concentrația de clei de 0,8—1,5 g/l și densitatea catodică de curent de 60—75 A/m².

Simboluri și notații

K_{ps} — produs de solubilitate.
γ — coeficient de activitate.
i_j — curentul de descărcare a cationului j
t_{+j} — numărul de transport a cationului j
F — numărul lui Faraday.
C_{jo} — concentrația cationului j în masa soluției.
C_{jc} — concentrația cationului j lîngă catod.
δ — grosimea stratului-limită
I — curentul total.
D_j — coeficientul de difuziune al cationului j.

Bibliografie

1. Antropov, L. Teoretical electrochemistry, Mir Publischer, Moscova 1972
2. Facsko, Gh. Tehnologie electrochimică, Ed. tehnică, 1969, p. 109—114
3. Liteanu, C., Hopîrtean, E. Chimie analitică cantitativă, volumetria. Ed. didactică și pedagogică, ediția a 6-a, 1971, p. 666
4. * * * Electrochimia, Vsesoiuznii institut naucinoi i tehnicescoi informații, Moscova, 1969
5. Pascal, P. Nouveau traite de chimie mineral 5, Ed. Masson et cie Paris, 1962, p. 333
6. Oprea, F., Ilinescu., E., Segărceanu., T., Vișa., I., Metalurgia elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1968, p. 150—196.
7. Tripșa, I., Oprea, F., și Dragomir, F., Bazele teoretice ale metalurgiei extractive, Ed. tehnică, 1967, p. 443—453
8. * * * Spravocinik po redkim metallam -Izdatelistvo Mir Moscova, 1965, p. 264—267
9. Gritsan, D., N., Pentsova, G., V. și Kern A., P., Vestnik Harkov Univ. nr. 73., 1971, p. 101—104
10. Loșkarev, I., M., Malaia, R., V., și Snrtkova, L., P Refernativnîi jurnal himii. Abstr. No. 11L326, 1972
11. * * * Brevet R.F.G. 1929. 661 (cl COlg BOld), 1971
12. Cijikov, D., M. Kadmii, Izdatelistvo Nauka Moskova, Ed. II-a 1967
13. Mealey., M. E/MJ I, 1973, p. 75—78

MARIA CONSTANTINESCU

Influența curentului ondulat asupra dizolvării anodice a cromului

I. Influența naturii și concentrației electrolitului

D.C. 621. 357. 9: 546. 76.

A close dependence exists between acid concentration and the occurrence of the passive state in chromium. The increase in concentration leads to the intensification of the dissolution and to higher densities of the critical passivation current. The polarization, at the same current density in HCl is much lower than in the H_2SO_3. The dependence of the electrode potential on the pH of the solution is of 0.065—0.068 V in both continuous and undulated current.

Curentul alternativ suprapus peste curentul continuu, prin acțiunea sa depolarizantă, mărește viteza procesului anodic de dizolvare și înlătură total sau parțial pasivitatea metalelor. Acest fenomen se datorește dispariției totale sau parțiale a filmului pasivant prin acțiunea depolarizantă a impulsului catodic al curentului ondulat, urmată de trecerea metalului în soluție.

Cromul trece în soluție sub formă de ioni de diferite grade de oxidare. Raportul în care se găsesc concentrațiile ionilor de valențe diferite este dat de echilibrul de oxidare-reducere, pentru valoarea corespunzătoare de potențial [1].

Un metal care prezintă tranziția activ-pasiv, cum este cazul cromului, poate fi pasivizat prin aplicarea unui curent anodic suficient de mare.

În regiunea pasivă cromul se dizolvă sub formă de ioni de Cr^{3+}, care dau în soluție cromat sau bicromat după următoarea schemă [2]:

$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e \qquad (1)$$

$$2Cr^{3+} + 7\ H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e \qquad (2)$$

Parametrii care caracterizează starea pasivă depind de felul electrolitului și de regimul de polarizare.

La suprapunerea unui curent alternativ peste curentul continuu polarizant dizolvarea cromului este intensificată, iar apariția stării pasive este întîrziată.

Date experimentale

Dizolvarea anodică a cromului în curent ondulat a fost studiată prin determinări de polarizare anodică în regim galvanostatic și prin cercetări osciloscopice.

Aparatura și procedeul experimental au fost descrise în [3].

Anozii de crom (99,1% Cr) au fost șlefuiți cu hîrtie de șmirghel 3/0, degresați prin imersare în benzen la 40°C și activați catodic în soluție acidă [4].

Efectul naturii și concentrației electrolitului

S-au trasat curbe de polarizare anodică în soluții dezaerate 0,1 M și 1 M de H_2SO_4 (fig. 1) și HCl (fig. 2) în curent continuu și în curent ondulat.

Din studiul curbelor anodice reiese că pe măsură ce potențialul se deplasează spre valori mai pozitive crește viteza de dizolvare a cromului. Densitatea de curent crește pînă la un maxim, identificat cu densi-

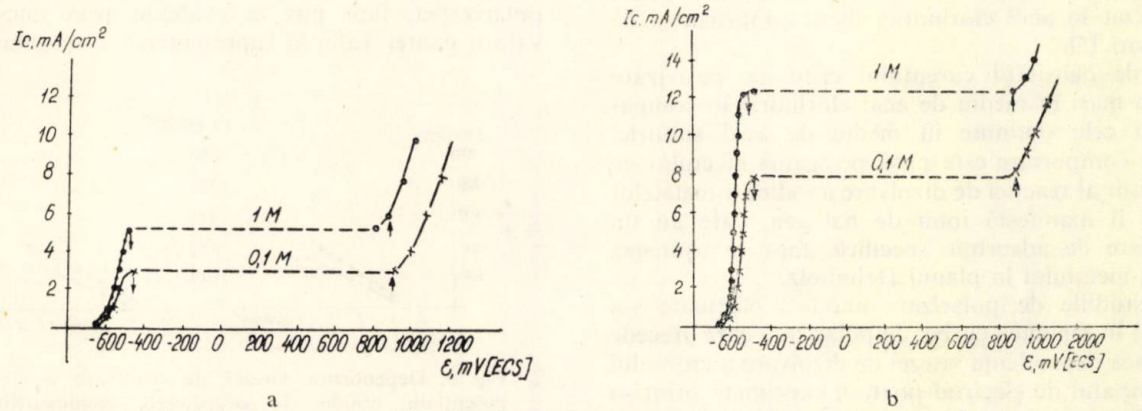
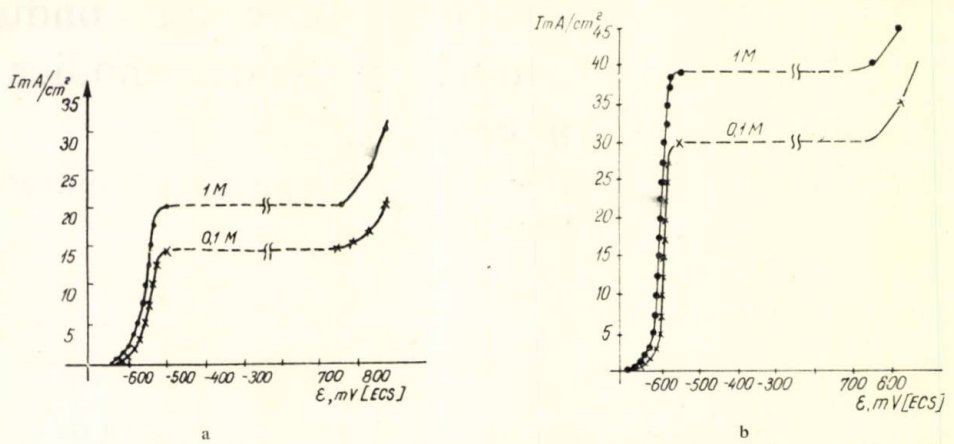


Fig. 1. Influența concentrației acidului sulfuric asupra curbelor de polarizare anodică a Cr:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat (I_a / I_c = 4).



a b

Fig. 2. Influența concentrației acidului clorhidric asupra curbelor de polarizare anodică a Cr:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat (I_a / I_c = 4).

tatea curentului critic de pasivizare, cînd pentru o creștere mică a curentului potențialul se deplasează brusc pînă la valoarea potențialului de degajare a oxigenului (porțiunea punctată de pe curbă).

Creșterea concentrației acidului duce la creșterea valorii densității curentului critic de pasivizare.

Tabelul 1

DENSITATEA CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE A CROMULUI ÎN MEDIU ACID (mA/cm²)

Curentul	H_2SO_4		HCl	
	0,1M	1M	0,1M	1M
Continuu	3,0	5,2	14,0	20,0
Ondulat ($I_a/I_c = 4$)	7,8	12,2	30,0	39,0

Din studiul datelor prezentate în tabelul 1 rezultă că starea de pasivitate se instalează mai greu în soluții mai concentrate, în cazul dizolvării cromului atît în acid sulfuric, cît și în acid clorhidric. Aceasta se explică prin accelerarea dizolvării metalului odată cu creșterea concentrației anionului electrolitului, care favorizează trecerea cromului în soluție sub formă de combinații solubile cu metalul.

Testele de dizolvare arată că cromul metalic poate fi pasivizat în acid clorhidric, lucru confirmat și de alți autori [5].

Valorile densității curentului critic de pasivizare sînt mai mari în mediu de acid clorhidric în comparație cu cele obținute în mediu de acid sulfuric. Această comportare este pusă pe seama efectului de accelerator al reacției de dizolvare anodică a metalelor pe care îl manifestă ionii de halogen, care au un grad mare de adsorbție specifică, fapt ce ușurează trecerea metalului în planul Helmholz.

Din studiile de polarizare anodică efectuate s-a dedus că în regiunea curbei de polarizare care precede pasivitatea dependența vitezei de dizolvare a cromului de potențialul de electrod poate fi exprimată printr-o relație Tafel:

$$\eta = a + b \log I \qquad (3)$$

Această dependență este reprezentată în figura 3 în coordonate semilogaritmice, în soluție de 1 M H_2SO_4 (fig. 3a) și în soluție de 1 M HCl (fig. 3b), în curent continuu și în curent ondulat. Valorile pantelor Tafel calculate cu relația:

$$b = \frac{\Delta E}{\Delta \log I} \qquad (4)$$

sînt prezentate în tabelul 2.

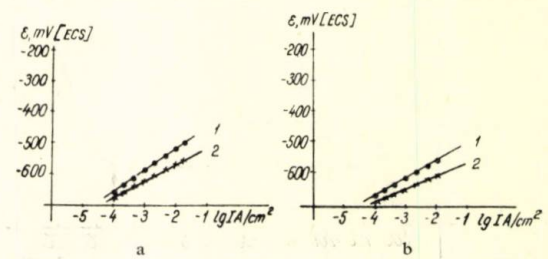
Tabelul 2

PANTELE TAFEL PENTRU REACȚIA DE DIZOLVARE ANODICĂ A CROMULUI

Curentul	Soluție 1M H_2SO_4	Soluție 1 M HCl
Continuu, mV	70	60
Ondulat, mV ($Ia/Ic = 4$)	50	40

Valorile pantelor Tafel sînt mai mici în acid clorhidric decît în acid sulfuric. Deci, polarizația în prezența ionilor de Cl^- este mai mică, lucru ce se datorește deosebirilor care există între capacitățile de adsorbție specifică ale celor doi anioni.

Utilizarea unui curent ondulat duce la micșorarea polarizației, fapt pus în evidență prin micșorarea valorii pantei Tafel la suprapunerea curentului alter-



a b

Fig. 3. Dependența vitezei de dizolvare a Cr de potențialul anodic, în coordonate semilogaritmice, în curent continuu (1) în curent ondulat (2):
a — soluție de 1 M H_2SO_4; *b* — soluție de 1 M HCl.

nativ peste curentul continuu atît în acid sulfuric, cît şi în acid clorhidric. Valorile obţinute sînt în bună concordanţă cu cele găsite în literatura de specialitate.

Efectul pH-ului

Pe porţiunea activă a curbei de polarizare, concomitent cu dizolvarea Cr, are loc şi apariţia filmului pasivant format din CrOOH şi Cr_2O_3 [6].

Această reacţie complexă (relaţiile 1 şi 2) presupune participarea moleculelor de apă, deci a ionilor de OH^-. Rezultă că la dizolvarea anodică a cromului curbele de polarizare vor fi afectate de variaţia *p*H-ului soluţiei.

În figura 4 sînt redate în coordonate semilogaritmice curbele de polarizare anodică a Cr pentru diferite valori de *p*H cuprinse în domeniul 0,4—3,2, în curent continuu (fig. 4a) şi în curent ondulat (fig. 4b). Aceste curbe se deplasează spre potenţiale mai electropozitive cînd *p*H-ul soluţiei scade.

Dependenţa potenţialului de *p*H-ul soluţiei la aceeaşi viteză de dizolvare este caracterizată printr-o dreaptă cu o variaţie a potenţialului egală cu 0,065—0,068 V pentru o unitate de *p*H.

Aplicarea unui curent alternativ suprapus nu modifică efectul *p*H-ului asupra procesului de dizolvare anodică a Cr în curent continuu, mărimea variaţiei potenţialului cu *p*H-ul soluţiei fiind aceeaşi.

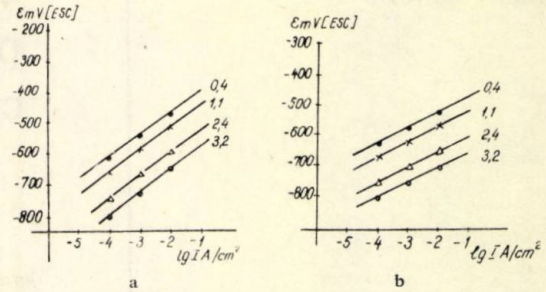


Fig. 4. Influenţa *p*H-ului soluţiei asupra curbelor de polarizare anodică a Cr în soluţie de 1 M SO_4^{2-}: *a* — în curent continuu; *b* — în curent ondulat (I_a / I_c = 4).

O particularitate a Cr este că se pasivizează în soluţii ce conţin ionii de Cl^- chiar la concentraţii mari (1 M).

În curent ondulat polarizaţia scade, fapt pus în evidenţă prin micşorarea valorii pantei Tafel la suprapunerea curentului alternativ atît în cazul sistemului Cr/H_2SO_4, cît şi al sistemului Cr/HCl.

Suprapunerea unui curent alternativ peste curentul continuu polarizant nu modifică influenţa *p*H-ului asupra reacţiei de dizolvare anodică a Cr.

Concluzii

Creşterea concentraţiei acidului duce la intensificarea dizolvării Cr atît în cazul utilizării curentului continuu, cît şi a curentului ondulat.

Parametrii de dizolvare şi pasivizare sînt mai mari în HCl decît în H_2SO_4. Astfel, densitatea curentului critic pentru Cr în soluţie de 1 M HCl este de 3 ori mai mare decît în soluţie de 1 M H_2SO_4.

Bibliografie

1. Firoiu, C. — Tehnologie electrochimică, curs litografiat I.P.B., 1974, p. 108
2. Kolotîrkin, I. M. — Z. Elektrochem. **62**, 1958, p. 664.
3. Atanasiu, I. A. Constantinescu M. Rev. Chim, **9**, 1974, p. 731
4. Aronawitz, G., Hackerman, N. J. Electrochem. Soc. **110**,, 1963, p. 633
5. Greene, N. D., Bishop, C. R. Stern, M. J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 836.
6. Knoedler, R., Heusler, K. E. Electrochim. Acta **17**, 1972 p. 197

* * *

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A GAZELOR REZIDUALE CONŢINÎND COMPUŞI ORGANICI AI MERCURULUI

BREVET R.S.R. 58566

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a gazelor reziduale care conţin compuşi organici de mercur, caracterizat prin aceea că, în scopul realizării unei purificări avansate, gazele sînt trecute peste o masă absorbantă de cărbune activ, impregnat cu clor.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— se realizează o purificare completă a gazelor, lucrîndu-se cu randamente maxime;

— procedeul poate fi aplicat atît la purificarea gazelor cu concentraţii mici, cît şi a celor cu concentraţii mari;

— cărbunele epuizat poate fi prelucrat în vederea recuperării mercurului;

— gazele după purificare nu mai conţin vapori de mercur şi nici clor, eliminîndu-se poluarea mediului înconjură tor

Dosar nr.: 72669
Data înregistrării: 30.10.1972
Data publicării: 30.05.1975
Autori:
Ing. Cleopatra Lamatic
Farm. Ion Grigorescu
Ing. Nicoleta Iacob
Chim. Alina Iordache

Int. Cl.: B 01 D 53/02
Cl.: 12 e, 3/03
Titular:
Combinatul petrochimic, Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

SOLUŢII INJECTABILE PENTRU TRATAMENTUL REUMATISMULUI ŞI AL ALTOR AFECŢIUNI

BREVET R.S.R. 58394

Invenţia se referă la soluţii injectabile şi la procedeul de obţinere a lor pe bază de peloid-extract, caracterizat prin faptul că peloid-extractele se aduc la o concentraţie izotonică sau dublu izotonică cu apă distilată, se adaugă 0,5% fenol pentru conservare, se tamponează cu acid acetic N/10 la *p*H = 7,2—7,8, după care soluţia se înfiolează şi se sterilizează prin tindalizare la 75—85°C timp de 1—3 ore, operaţie care se repetă de trei ori, la interval de 24 ore.

Soluţiile injectabile obţinute conform procedeului se folosesc în tratamentul reumatismului, paradentozei, mialgiilor, neuropatiilor etc., prin administrare intramusculară sau subcutanată, ori perlocală, în jurul locului dureros.

Invenţia prezintă următoarele avantaje: se obţin produse injectabile stabile, de mare eficacitate (datorită păstrării substanţelor active din nămol), folosirea lor fiind uşoară, comodă, şi la îndemînă tot timpul anului. Din cantitatea de 100 kg nămol necesară unui tratament complet de 10 băi pentru un singur bolnav se obţin formele injectabile cu care se pot trata complet circa 2 500—5 000 de bolnavi.

Dosar nr. 63 999
Data înregistrării: 21.07.1970
Data publicării: 30.05.1975
Autor:
Chim. Dumitru Narti

Int. Cl.: A 61 K 27/00
Cl.: 30.h, 2/03
Titular:
Întreprinderea de medicamente — BIOFARM — Bucureşti

LIVIU ONICIU
ȘERBAN AGACHI

Soluții de automatizare a proceselor din pilele de combustie metanol-aer. I

D.C.621.352.6–52

The paper discusses the electrochemical oxidation process of methanol in fuel cell as a so-called "black-box" with inputs, outputs and disturbances. The analysis is made of the main disturbances which prevent the unfolding of the process in good conditions and, consequently, some automation solutions are presented for maintaining the parameters at the suitable value. The general structure of a regulating circuit is presented in order to facilitate the understanding of the way of working of control systems.

Procesul electromotric activ din pilele de combustie metanol-aer constă în reacția de oxidare a metanolului, în care se transferă 6 electroni-grame/mol de metanol. În acest proces, ca de altfel în orice alt proces chimic, intervin o serie de parametri, care trebuie menținuți la un anumit nivel constant, în scopul obținerii unor performanțe optime. Datorită faptului că pila funcționează în condiții de mediu variabile, acești parametri sînt supuși unor perturbații. Automatizarea își propune să stabilizeze parametrii principali ai pilei de combustie, contracarînd influențele perturbațiilor exterioare asupra lor. Evident, se presupune că procesul este continuu, adică pila de combustie alimentează permanent și timp îndelungat ($t > 1000$ h) un consumator oarecare sau mai mulți consumatori. Dacă funcționarea este discontinuă, automatizarea este mai restrînsă, nefiind semnificativă în aceeași măsură, deoarece majoritatea operațiilor se realizează manual.

1. Procesul electromotric activ din pila de combustie. Modele de funcționare.

Reacția de oxidare globală a metanolului, în pila de combustie metanol-aer (fig. 1), este:

$$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

În reacția globală (1) nu apar electronii, deoarece ei sînt produși la anod (A) și captați din circuit, la catod (C).

Dacă reacția potențial activă de la anod este completă, fiecare mol de metanol eliberează 6 electroni-grame [1]:

$$CH_3OH \xrightarrow{-2e} CH_2O_2 \xrightarrow{-2e} HCOOH \xrightarrow{-2e} CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Interesul principal fiind creșterea densității de curent în circuit, înseamnă că ar fi cu atît mai bine, cu cît viteza de reacție ar fi mai mare, iar concentrația de metanol corespunzător de ridicată, pentru a susține transferul unui număr maxim de electroni în unitatea de timp. Aceste două condiții sînt supuse unor restricții, și anume:

— viteza de reacție depinde de structura poroasă a electrodului și de activitatea electrocatalizatorului încorporat, mărimi determinante la un electrod dat și care nu se pot modifica în timpul reacției;

— concentrația de metanol este reflectată prin debitul de alimentare și viteza de consum; la debite mici de electrolit, viteza de reacție este proporțională cu debitul [2]; la debite mijlocii sau mari, atunci cînd se depășește o anumită valoare, viteza de reacție devine limitată din cauza limitării vitezei de difuziune a combustibilului spre centrele reactive de pe electrod și a eliminării în timp a produșilor de reacție de pe aceste centre reactive. În limitele de liniaritate, debitul de metanol poate să crească, nefiind însă necesar un consum mai mare, care ar duce la scăderea randamentului pilei. Mai util ar fi să se controleze direct concentrația sau consumul de metanol în reacție.

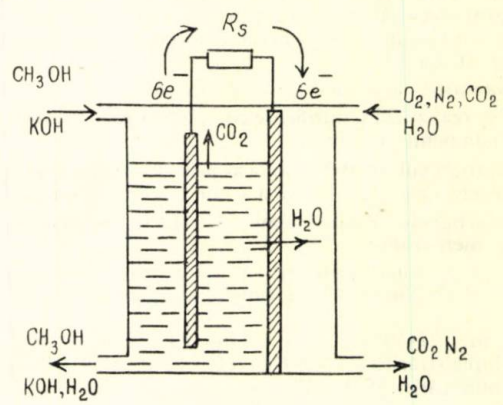


Fig. 1. Elementul automatizat: pilă de combustie metanol—aer.

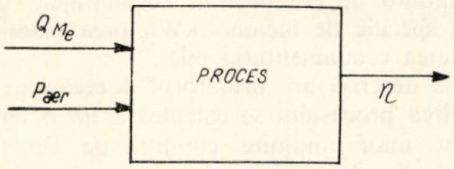


Fig. 2 a. Reprezentarea procesului din pila de combustie cu mărimi de intrare şi ieşire:
— mărimi de intrare: Q_{Me} — debit de metanol; p_{aer} — presiunea aerului;
— mărimi de ieşire: η — randamentul; i — densitatea de curent.

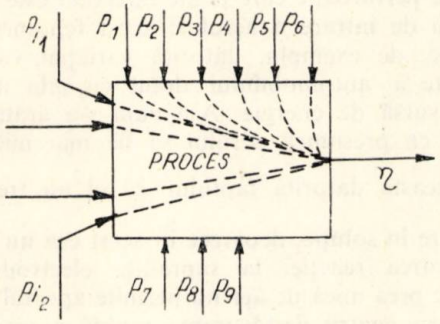


Fig. 2 b. Reprezentarea procesului din pila de combustie cu mărimi de intrare, ieşire şi de perturbaţie:
mărimi de intrare: Q_{Me} — debitul (concentraţia CH_3OH); p_{aer} — presiunea aerului;
mărimi perturbatoare care acţionează la intrarea procesului: p_{i1} — variaţia nivelului în rezervorul de metanol al pilei; p_{i2} — variaţia presiunii aerului la intrarea în pilă;
mărimi perturbatoare care acţionează în proces: p_1 — variaţia conductibilităţii electrolitului datorită apei de reacţie; p_2 — variaţia conductibilităţii electrolitului datorită K_2CO_3 format; p_3 — variaţia temperaturii mediului ambiant; p_4 — variaţia temperaturii în interior, datorită exotermicităţii reacţiei; p_5 — variaţia umidităţii aerului; p_6 — variaţia sarcinii alimentate de pilă (schimbarea numărului — puterii — consumatorilor);
mărimi perturbatoare presupuse practic constante: p_7 — variaţia concentraţiei iniţiale a electrolitului (diferită de cea prescrisă); p_8 — variaţia compoziţiei metanolului; p_9 — otrăvirea catalizatorului şi deteriorarea în timp a electrodului;
mărime de ieşire: η — randamentul pilei de combustie.

Datorită faptului că la catod are loc reacţia de reducere directă a oxigenului din aer:

$$3/2\ O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightleftarrows 6OH^- \text{ (mediu alcalin)} \quad (3)$$

la suprafaţa electrodului, trebuie să se menţină o suprapresiune de aer egală cu presiunea capilară $\left(\Delta p = \frac{2\sigma}{r}\right)$, (unde σ este tensiunea superficială a soluţiei de electrolit, iar r — raza meniscului), pentru a se evita barbotarea gazului sau inundarea porilor de către soluţia din interiorul pilei. Această suprapresiune este de cîteva zeci de mm coloană de apă. Metanolul şi oxigenul sînt principalii reactanţi (debitul de metanol şi presiunea aerului sînt mărimile de intrare ale procesului).

La prima vedere, s-ar părea, că dacă se stabilizează cele două mărimi de intrare, procesul este şi el stabil, iar randamentul constant (permanent la valoarea maximă ce se poate obţine la tipul de pilă de combustie utilizat). Acest lucru nu este real, deoarece intervenţia parametrilor perturbatori dereglează procesul. Debitul de metanol variază (în cazul alternativei de control al debitului) o dată cu înălţimea metanolului din rezervorul de combustibil al pilei; presiunea aerului la intrarea în camera de oxigen a pilei poate să varieze (de exemplu datorită vitezei de rulare a vehiculului dotat cu pilă de combustie ca sursă de energie); concentraţia combustibilului şi a electrolitului în interiorul pilei se modifică datorită apei care se formează în reacţie şi a apei din aerul atmosferic; în consecinţă, electroconductibilitatea soluţiei de electrolit se schimbă; soluţia de KOH din pilă se carbonatează datorită bioxidului de carbon rezultat în reacţie şi a celui adus din aerul exterior — avînd drept consecinţă, de asemenea, scăderea electroconductibilităţii; din cauza transferului de căldură de la pilă către mediul ambiant (reacţia este exotermă), balanţa termică se dezechilibrează şi o dată cu ea se modifică bilanţul de masă [3] şi panta curbei de polarizare [4]; umiditatea aerului cu care este alimentată pila poate varia în funcţie de mediu sau de anotimp, şi astfel este influenţat bilanţul de masă [3]; sarcina poate să varieze, să se mărească sau să se micşoreze, ceea ce ar duce atît la o variaţie a curentului prin consumatori, cît şi la o scădere a randamentului pilei.

Mai sînt o serie de variaţii care, însă, nu sînt considerate semnificative (variaţia concentraţiei electrolitului din fabricaţie, diferită de cea standard, variaţia purităţii metanolului, degradarea caracteristicilor electrozilor etc.).

Sistemul luat în discuţie poate fi asimilat cu o cutie (aşa-numita „black-box") cu intrări şi ieşiri (fig. 2b).

Automatizarea procesului din pila de combustie

În cazul general al procesului tehnologic, astfel de perturbaţii, cum sînt cele menţionate, pot fi contracarate prin aşa-numitele sisteme de reglare cu reacţie (feed-back) (fig. 3).

Traductorul T (care transformă mărimea de ieşire într-o mărime compatibilă, ca natură, cu celelalte din sistem), dă la intrarea regulatorului R, în mod practic, mărimea măsurată (de exemplu, concentraţia metanolului în pilă). În comparatorul C, mărimea măsurată este comparată cu cea dorită (prescrisă) şi în cazul apariţiei unei erori (a unei diferenţe) regulatorul R dă la ieşire un semnal menit să acţioneze prin elementul de execuţie (EE) asupra procesului, astfel încît să aducă mărimea de ieşire x_e la valoarea mărimii de intrare x_i. Dacă se ia ca exemplu un circuit de reglare a concentraţiei (fig. 4), traductorul

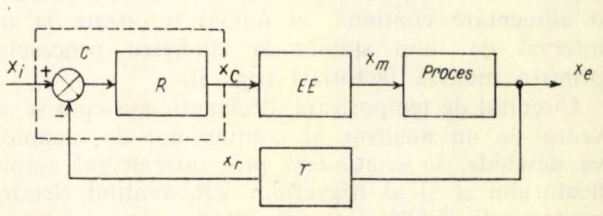


Fig. 3. Buclă de reglare cu reacţie a unui parametru (cazul general):
x_i — mărime de intrare în bucla de reglare (mărime prescrisă); x_c — mărime de comandă de la organul de reglare: x_m — mărime de execuţie, care acţionează asupra procesului; x_e — mărime de ieşire (mărime urmărită în sistemul de reglare); x_r — mărime de reacţie.

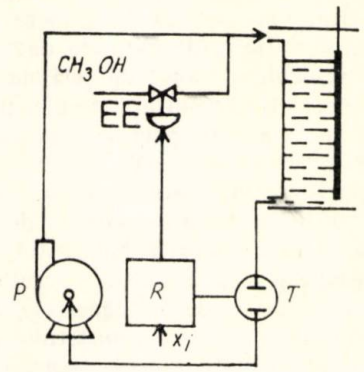


Fig. 4. Circuit de reglare a concentrației:
T — traductor de concentrație; *R* — regulatorul buclei; *EE* — ventil care micșorează sau mărește debitul de metanol, în funcție de concentrație.

T transformă concentrația într-o mărime electrică ce poate fi prelucrată de regulatorul *R*. Dacă valoarea concentrației măsurate diferă de valoarea concentrației dorite (aceasta din urmă este fixată la comparatorul regulatorului), regulatorul va da o comandă organului de execuție (ventilul) în sensul corectării concentrației; de exemplu dacă valoarea concentrației măsurate este mai mică decît a celei dorite, regulatorul dă comandă de deschidere a ventilului de reglare, injectîndu-se metanol pînă cînd circuitul sesizează că cele două valori (prescrisă și măsurată) ale concentrației sînt egale.

Se poate observa că sistemele bazate pe reacție au dezavantajul că perturbația trebuie să se propage prin proces, pentru a putea fi observată la ieșire; acest lucru înseamnă că orice abatere în proces va duce la o variație mai mare sau mai mică de la valoarea prescrisă a parametrului urmărit. La unele procese, reglarea pe bază de feed-back nu este deajuns de precisă, fiind înlocuită cu reglarea feed-forward cu ajutorul modelului matematic. Procesele din pila de combustie fiind relativ simple din punctul de vedere al automatizării, se apelează la soluțiile clasice.

În continuare se redă mai amănunțit, sistemul cu perturbațiile ce pot să apară:

În alimentarea cu metanol a pilei intervin variații ale debitului; un exemplu îl constituie variația debitului de lichid cu înălțimea coloanei din rezervorul de metanol. Datorită debitelor mici de alimentare

$$Q_e = K\sqrt{h_e} \qquad (4)$$

a pilelor avînd puteri de circa 50W, nu este posibilă o alimentare continuă, ci numai o dozare la un interval de timp stabilit la studierea procesului printr-o metodă factorială (fig. 5).

Circuitul de temporizare, declanșat, așa cum se va vedea de un analizor al conținutului de metanol, va deschide, în continuare prin intermediul amplificatorului *A* și al triggerului *TR*, ventilul electromagnetic *V*, lăsînd să treacă, într-un anumit interval de timp, o cantitate de electrolit proaspăt, care să-l înlocuiască pe cel uzat. O automatizare mai complexă ar fi corectarea timpului de dozare a metanolului de către nivelul din rezervor (4).

Scăderea debitului de metanol ar avea drept rezultat scăderea densității de curent, în timp ce creșterea lui peste anumite limite ar avea ca rezultat eliminarea unei cantități de combustibil nereacționat și, deci, consum specific de metanol/kWh prea mare, soldat cu scăderea randamentului pilei.

Soluția descrisă are următorul dezavantaj: inițial, la pornirea procesului se calculează un debit corespunzător unor anumite condiții de funcționare; ulterior, prin degradarea electrozilor în timp, deci prin micșorarea vitezei de reacție, debitul de metanol reglat la valoarea inițială nu mai corespunde. În consecință, este necesară modificarea valorii mărimii prescrise. În cazul utilizării pilei în locuri ușor accesibile, această modificare nu este o problemă, dar poate deveni în cazul utilizării ei în locuri izolate.

O altă perturbație care poate interveni este variația presiunii de intrare a aerului; acest fenomen poate avea loc, de exemplu, datorită variației vitezei de deplasare a automobilului dotat cu pila metanol-aer ca sursă de energie. Așa cum s-a arătat este necesar ca presiunea aerului să fie mai mică decît $\frac{2\sigma}{r}$, aceasta datorită faptului că el nu trebuie să barboteze în soluție, deoarece în acest caz nu permite desfășurarea reacției la suprafața electrodului. O presiune prea mică de aer nu permite aportul necesar de oxigen pentru desfășurarea rapidă a reacției.

După Shinskey [6], asupra presiunii se acționează prin intermediul cantității de material. De aceea, autorii preconizează un regulator de presiune integral, care realizează o reglare foarte precisă, cu eroare 0, fără energie auxiliară (fig. 6).

Funcționarea regulatorului este simplă: servomotorul *SM* are în interior o membrană elastică de cauciuc, care se deformează la variațiile presiunii de la ieșire p_e. Dacă presiunea de la intrare p_i a crescut față de valoarea inițială, va crește, în consecință, și p_e; membrana elastică se deformează și se

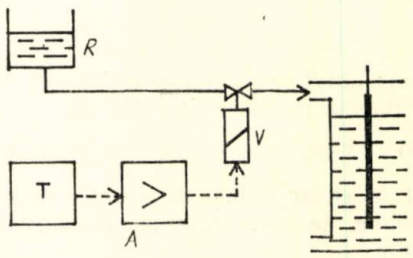


Fig. 5. Circuitul de reglare a debitului de metanol:
R — rezervor metanol; *T* — circuit de temporizare; *A* — amplificator; *V* — ventil electromagnetic

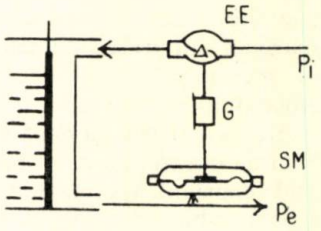


Fig. 6. Regulator de presiune fără energie auxiliară:
SM — servomotor; *EE* — ventil de reglare; *G* — greutate de echilibrare; p_i — presiune de intrare; p_e — presiune de ieșire.

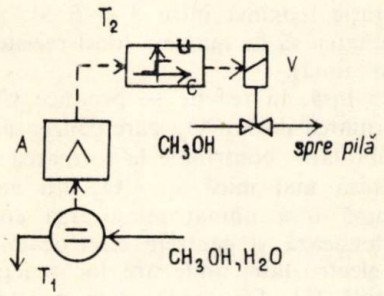


Fig. 7. Circuit de reglare a concentrației metanolului: T_1 — celula de măsură; T_2 — trigger; A — amplificator; V — ventil electromagnetic.

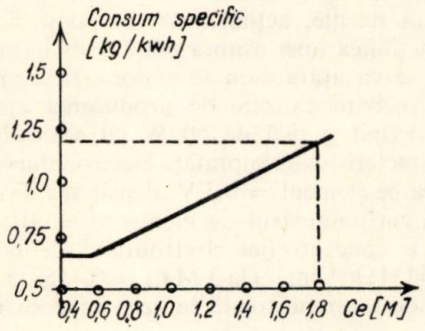


Fig. 8. Creșterea consumului specific de metanol în funcție de concentrația sa molară.

ridică, închizînd organul de execuție *EE*. Astfel se realizează scăderea presiunii la ieșire, p_e, pînă cînd forța aplicată pe membrană, egală cu

$$Fp_e = p_e \cdot S_M \ (= G) \tag{5}$$

unde Fp_e, forța dezvoltată de presiunea reglată p_e asupra membranei cu suprafața S_M, va echilibra greutatea G (fig. 6). Această greutate este astfel calculată încît să corespundă la echilibru unei anumite presiuni nominale în camera pilei de combustie.

În cazul în care debitul de metanol reglat în mod izolat nu ne satisface (de menționat că s-a presupus sarcina și viteza de reacție aproximativ constante, ceea ce în realitate nu este exact), se pot adopta alte soluții, și anume: reglarea debitului de metanol în funcție de concentrația metanolului în pilă [7] sau în funcție de curentul produs la ieșire [8]. Pentru prima soluție (fig. 7), autorii au propus o celulă de măsură a concentrației metanolului în pilă, alimentată la o tensiune de 6 V, care permite indicarea concentrației fără să fie influențată de hidroxidul de potasiu. Sistemul nu este continuu, ci bipozițional. Celula de măsură T_1 măsoară concentrația, semnalul ei fiind amplificat de amplificatorul A; cînd concentrația se găsește sub o anumită limită un trigger T_2 deschide ventilul electromagnetic V permițînd admisia de metanol spre pilă. Durata admisiei de metanol este reglabilă, întrucît în cazul în care T_1 ar comanda direct ventilul electromagnetic, ar trece un timp destul de îndelungat (determinat de viteza de amestecare și de transport) pînă cînd traductorul de concentrație ar sesiza din nou schimbarea concentrației și, în consecință, ar da semnal de închidere a admisiei de combustibil. În acest răstimp, în pilă ar intra o cantitate mare de combustibil, ceea ce — după experiențele lui Cathro și Weeks [8] — ar duce la un consum specific mai mare de metanol (fig. 8).

Sistemul respectiv are dezavantajul că reajustarea debitului de metanol trebuie făcută manual, din timp în timp, pe măsură ce performanțele electrozilor și ale sistemului în general scad.

Ținînd seamă că scăderea performanței pilei, datorită perturbațiilor amintite se reflectă în mod direct în curentul produs și că între curentul produs în pilă și debitul de metanol există o dependență liniară și directă (în domeniul de liniaritate, înainte de saturație):

$$Q_{Me} = a_1 + a_2 + a_3 \cdot i \tag{6}$$

unde:

a_1 și a_3 sînt constante;

a_2 coeficient a cărui valoare variază în funcție de concentrația de metanol și de temperatură;

parametrul care ar putea să determine variația debitului de metanol ar fi curentul măsurat la ieșirea din sistem; autorii intenționează să determine practic dependența lui a_2 de concentrația metanolului și de temperatură, printr-o metodă de analiză de regresie [10, 11], în scopul stabilirii efective a coeficientului de reglare. În această situație, traductorul sesizează curentul produs, intervenindu-se în același fel ca și în cazul anterior, asupra debitului de metanol.

Luînd în considerare cele expuse și faptul că în sistem intervin și variații de consum (la o creștere a consumului este nevoie de o putere mai mare, iar la o scădere a lui, de una mai mică), se propune o schemă de modificare a debitului de metanol în funcție de numărul de consumatori; pila trebuie să debiteze maximum de putere potrivit consumului la un moment dat (puterea maximă corespunzătoare numărului de consumatori) (fig. 9).

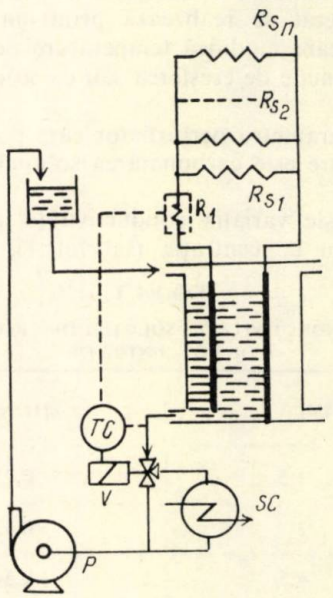


Fig. 9. Circuit de reglare a debitului, cu corecție în funcție de creșterea consumului de putere în exterior: $R_{S_1} - R_{Sn}$ — rezistența de sarcină; TC — circuit de reglare cu valoare impusă de la șuntul de măsură R_1; V — ventil cu 3 căi pentru reglarea temperaturii; SC — schimbător de căldură; P — pompă pentru recirculare; R — rezervor metanol.

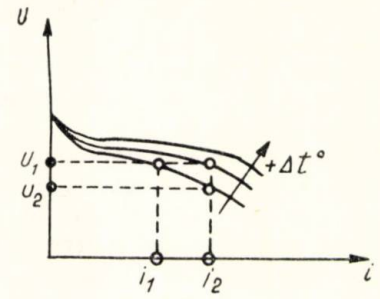


Fig. 10. Modificarea punctului de funcţionare conform consumului.

Presupunînd că, iniţial, pila debitează curent pe o singură rezistenţă de sarcină R_{S_1}:

$$i_1 = \frac{U_1}{R_{S_1}} \tag{7}$$

În cazul în care se mai adaugă în paralel o nouă sarcină, R_{S2}, noul curent debitat de pilă va fi mai mare:

$$i_2 = \frac{U_2}{\frac{R_{S_1} \cdot R_{S_2}}{R_{S_1} + R_{S_2}}} \tag{8}$$

unde (U_2, i_2) este noul punct de funcţionare, conform caracteristicii (fig. 10).

Ţinînd seamă că funcţia $U = f(i)$ nu este o hiperbolă, puterea disipată nu este aceeaşi; se va căuta, deci, să se menţină la o tensiune constantă, egală cu cea nominală, U_1, un curent mai ridicat, i_2, pentru a satisface ambii consumatori. Aceasta înseamnă, de fapt, mutarea punctului pe altă caracteristică 2 (fig. 10), ceea ce se poate realiza printr-o ridicare a temperaturii de funcţionare (vezi dependenţa pantei curbei de polarizare de temperatura de funcţionare); acest deziderat se realizează printr-un circuit mai complicat, care modifică temperatura de funcţionare a pilei în funcţie de creşterea sau de scăderea sarcinii (fig.9).

Un alt parametru perturbator care poate interveni în funcţionare este carbonatarea soluţiei de hidroxid de potasiu.

Se cunoaşte variaţia conductivităţii q a soluţiei de KOH cu concentraţia (tabelul 1).

Tabelul 1

VARIAŢIA CONDUCTIVITĂŢII SOLUŢIEI DE KOH ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIE

C[M]	q[$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
1,5	0,2723
3	0,4558
4,5	0,5403
5,25	0,5434
6	0,5221
7,5	0,4212

Ideal este ca soluţia de electrolit să se menţină la o concentraţie maximă între 5 şi 6 M, astfel încît conductibilitatea să fie maximă (deci rezistenţa dintre electrozi minimă).

Deoarece însă, în reacţie se produce CO_2, acesta duce la formarea de K_2CO_3, care cauzează o scădere a conductibilităţii; contribuie la formarea de K_2CO_3 într-o măsură mai mică, şi CO_2 din aer. K_2CO_3 nu determină însă numai micşorarea conductibilităţii, ci blochează şi centrele electrocatalitic active din porii electrozilor, unde are loc reacţia electromotric activă [1]. De aceea, este necesară luarea unor măsuri în privinţa absorbţiei de CO_2 şi anume cel provenit din aer ar putea fi oprit prin fixarea pe un filtru de KOH. În ceea ce priveşte CO_2 produs în reacţie, acţiunea sa nu poate fi separată net de acţiunea apei asupra conductibilităţii soluţiei. Separat se va arăta cum se acţionează asupra celeilalte perturbaţii cauzate de producerea apei.

Considerînd o pilă de 50 W cu electrolit KOH, avînd caracteristicile: suprafaţa electrodului = 100 cm^2; tensiunea pe element = 0,5 V; densitatea de curent = 100 mA/cm^2; numărul de elemente = 10; avînd o scădere a concentraţiei electrolitului de la 5,25 M ($q = 0{,}5434\,\Omega^{-1}cm^{-1}$) la 3 M ($q = 0{,}4558\,\Omega^{-1}cm^{-1}$), căderea de tensiune totală în cele două cazuri va fi:

$$U_{5,25} = n \cdot R_i \cdot i = n \cdot \frac{l}{\lambda_{5,25} \cdot S} \cdot i \qquad U_{5,25} = 0{,}18\ V$$

$$U_{3,0} = n \cdot R_i \cdot i = n \cdot \frac{l}{\lambda_{3,0} \cdot S} \cdot i \qquad U_{3,0} = 0{,}22\ V \tag{9}$$

unde $n = 10$, $l = 0{,}1$ cm, iar $i = 10$ A.

La 50 W, pierderea de putere datorită variaţiei concentraţiei electrolitului este foarte mică (de la 3,6 la 4,4%). Desigur, la puteri mai mari, de ordinul kW sau al zecilor de kW, pierderile vor fi importante.

Se pare că un rol important în scăderea performanţelor îl are blocarea centrelor de reacţie de către K_2CO_3 format. Din această cauză, se impune împrospătarea electrolitului, din timp în timp.

În cazul cînd se adoptă sistemul de reglare cu celulă de conductibilitate [7], se poate determina

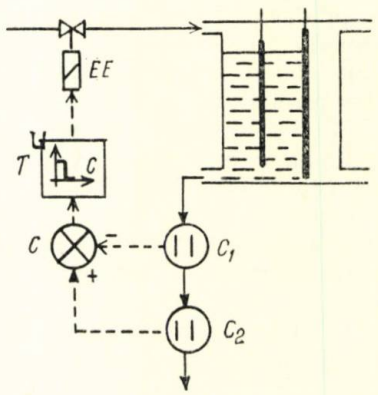


Fig. 11. Circuit de corectare a concentraţiei electrolitului:
C_1 — celulă de măsurare a conductibilităţii CH_3OH; C_2 — celulă de măsurare a conductibilităţii soluţiei; C — comparator; TR — trigger; EE — ventil electromagnetic.

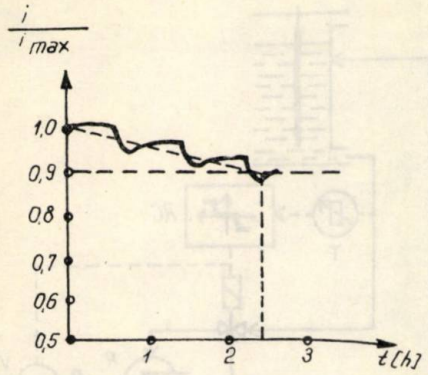


Fig. 12. Scăderea intensității curentului în timp, datorită înrăutățirii performanțelor.

variația conductibilității întregii soluții, urmînd apoi, ca într-un element de comparare să se determine contribuția variației concentrației KOH (fig. 11).

Comparatorul acționează asupra unui trigger, astfel încît, la scăderea conductibilității sub o anumită valoare (de exemplu sub 0,4558 Ω^{-1}), să deschidă ventilul electromagnetic, care să permită împrospătarea soluției.

Soluția cealaltă, de măsurare a curentului la ieșire, pare mai ușor realizabilă; în acest caz, caracteristica $i = f(t)$ este ușor descendentă (fig. 12) și pragul este sesizat de un trigger, care îndeplinește aceeași funcție ca în cazul precedent.

S-a menționat că temperatura variabilă (atît în interior, cît și în exterior) produce o dezechilibrare a bilanțului termic și de materiale. Din această cauză este nevoie să se acționeze în sensul menținerii echilibrului dorit.

Bilanțul de materiale (schimb de cantități de apă) [3]:

$$W + \left(\frac{1,5}{0,21}\right) \cdot AX_0 = \left(\frac{1,5}{0,21}\right) \cdot (A - 0,21) \cdot X_2 + X_{CO_2} \quad (10)$$

unde:

W este apa îndepărtată din metanol și electrolit;

$\left(\frac{1,5}{0,21}\right) \cdot AX_0$ — apa intrată odată cu aerul, prin electrodul de oxigen (X_0 = umiditatea/mol aer la intrare);

$\left(\frac{1,5}{0,21}\right) \cdot (A - 0,21) \cdot X_2$ — apa conținută în aerul de la ieșirea din camera pilei X_2 — umiditatea/mol aer la ieșire);

X_{CO_2} — apa conținută în CO_2 la ieșire.

Bilanțul de căldură este [3]:

$$H \cdot (1 - \eta) = Q_P + W\lambda + \sum n_i c_i \cdot (T_e - T_i) \quad (11)$$

unde:

$H \cdot (1 - \eta)$ este căldura de reacție;

Q_P — pierderile în mediul înconjurător;

$W\lambda$ — căldura de vaporizare a apei;

$\sum n_i c_i \cdot (T_e - T_i)$ — schimbările de temperatură ale electrolitului și aerului.

Dacă se lucrează la o temperatură ridicată (>60°C), datorită faptului că soluția are un punct de fierbere mai coborît de 100°C, electrolitul se va concentra (prin evaporarea metanolului și a apei). Este adevărat că evaporarea apei are consecințe favorabile asupra performanțelor pilei, datorită creșterii concentrației electrolitului (tabelul 1); pierderile de metanol sînt însă nedorite, deoarece cresc consumul specific de combustibil.

Dacă temperatura de lucru este mai coborîtă (< 60°C), atunci evaporarea este neglijabilă, ceea ce obligă la alte soluții de îmbunătățire a performanțelor pilei, și anume, prin separarea componentelor și recuperarea metanolului. Cum, la puteri mici, pierderile de putere datorate scăderii concentrației electrolitului sînt relativ mici, se propune ca soluție mai directă reîmprospătarea electrolitului, din timp în timp.

Un calcul orientativ făcut pentru o pilă de 50 W arată că, la un consum mediu de 80 g metanol/h, pierderea de metanol la împrospătarea electrolitului, necesară în condițiile cele mai riguroase, din 2,5 în 2,5 h, este de circa 2 g/h, deci neînsemnată.

Temperatura de lucru trebuie menținută la valori mai ridicate, deoarece influențează favorabil panta curbei de polarizare (fig. 13), care depinde exponențial de temperatură [3]:

$$B_T = B \cdot e^{\alpha\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)}$$

unde:

B_T este panta curbei de polarizare la temperatura T, Ω cm^2;

T_R — temperatura de intrare a agentului răcitor, K care poate varia între 273 și 373K;

B — valoarea lui B_T la temperatura T_R, Ω cm^2;

A — constanta curbei de polarizare (intersecția curbei cu ordonata), V, cu valori între 0,9 și 1,0 V/element.

Menținerea constantă a temperaturii de reacție se poate face prin recircularea electrolitului și răcirea

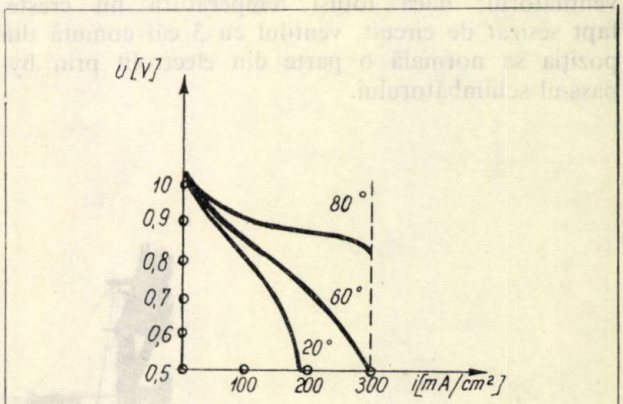


Fig. 13. Variația pantei curbei de polarizare cu temperatura de lucru a pilei:
U — tensiunea pe element; i — densitatea de curent

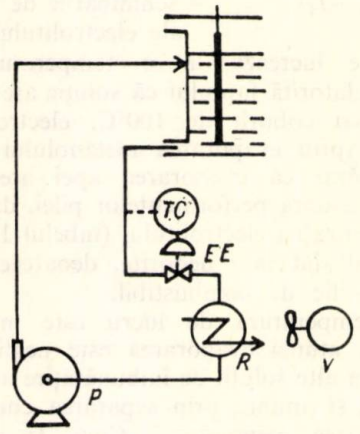


Fig. 14. Circuit de reglare a temperaturii în pilă, prin recircularea electrolitului:

TC — regulator de temperatură fără energie auxiliară; *EE* — ventil de reglare; *R* — schimbător de căldură (radiator); *V* — ventilator; *P* — pompă.

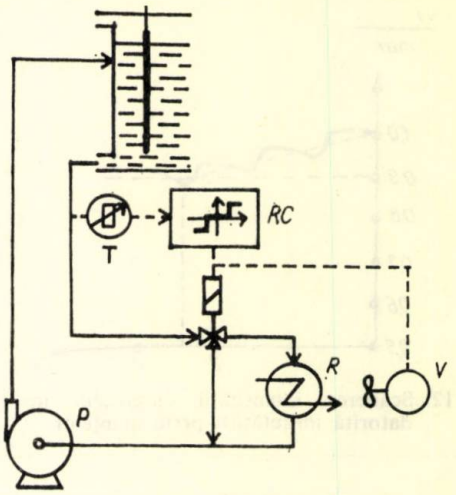


Fig. 15. Circuit de reglare cu comutație, a temperaturii de lucru din pilă:

T — termistor sau termorezistență; *BC* — bloc de comandă; *R* — schimbător de căldură (radiator); *V* — ventilator; *P* — pompă; *EE* — ventil cu 3 căi.

lui pe parcurs, în funcție de temperatura mediului ambiant și de temperatura în pilă (fig. 14 și 15). Se observă că panta curbei de polarizare depinde și de temperatura de intrare a electrolitului [12].

Regulatorul de temperatură *TC* fără energie auxiliară (fig. 14) este un simplu termometru cu gaz, care închide sau deschide organul de execuție *EE*, în funcție de necesitate; dacă temperatura în pilă este scăzută, organul de execuție se închide parțial, lăsînd să treacă prin schimbătorul *R* un debit minim, în așa fel încît temperatura să crească; dacă temperatura în pilă este prea ridicată, ventilul se deschide, lăsînd să treacă prin schimbător un debit maxim, preluîndu-se în acest fel căldură de la electrolit; ca urmare, interiorul celulei va fi răcit de către electrolit.

O alternativă a circuitului de reglare prezentat este realizată printr-un consum de energie auxiliară.

Blocul de comandă *BC* are două praguri de sensibilitate: la creșterea temperaturii în pilă, se pornește, pentru o mai bună răcire, ventilatorul *V*, dacă circuitul sesizează că schimbătorul de căldură nu este eficient. Dacă temperatura este prea scăzută, se oprește ventilatorul; dacă totuși temperatura nu crește, fapt sesizat de circuit, ventilul cu 3 căi comută din poziția sa normală o parte din electrolit prin by-pass-ul schimbătorului.

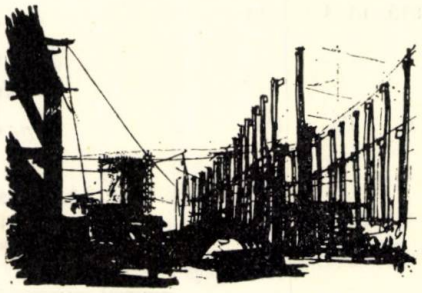
Concluzii

Autorii și-au propus să facă o apreciere calitativă a fenomenelor care se desfășoară în pilele de combustie, și pe baza acestei aprecieri au fost propuse soluții corespunzătoare de automatizare.

Pentru ducerea la bun sfîrșit a automatizării procesului, este însă necesar să se determine cantitativ modul și limitele de variație a parametrilor perturbatori.

Bibliografie

1. Oniciu, L. Pile de combustie, Ed. Științifică București, 1971.
2. Oniciu, L. Chimie fizică. Electrochimie, Ed. didactică și pedagogică București, 1973, p. 72.
3. Okrent, E., Barry, H. și Tarmy L. Chem. Eng. Progr. Symp., **63**, 1967, p. 74.
4. Evans, G. E., Bailey, R. V., Hilvety, N. și Winters C.E Chem. Eng. Progr., **62**, (1966), p. 69.
5. *** Samson Regler und Messgerate. Taschenbuch Ausgabe. 1970
6. Shinskey, G. Practica reglării automate, Ed. tehnică, București, 1969, p. 74.
7. Ang, P. G. P. Ewe, H. H. Justi, E. W. și Kalberbach, A.W. Energy Conversion, **12**, 1972, p. 65
8. Cathro, K. J. J. Electrochem. Soc., **118**, 1971 p. 1523
9. Cathro, K.J. și Weeks, C. H. Energy Conversion, **11**, 1971 p. 143
10. Penescu, C., Ionescu, G., Tertisco, M. și Ceanga, E. Identificarea experimentală a proceselor automatizate. Ed. tehnică, București, 1971 p. 264,
11. Gluck, A. Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971, p. 123
12. Cathro, K. J. Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., **38**, 1971, p. 15.



IOAN NICOLAE

Analiza exergetică a sistemelor de producție din industria chimică

D.C. 620.9:66

The article presents quantitative and qualitative aspects of using different forms of energy in chemical production systems.
It justifies the introduction of a gross energetic indicator to analyse and compare the studied processes: "Primary energetic resources requirement (W_{PERR})." The method to calculate the W_{PERR} indcator, that is the gross energetic balance of the studied energo-technological system is presented.
The proposed method is an extension of the non-reversible thermodynamic processing analysis, respectively of the thermal process energetic analysis, within the domain of energetic and interconnected process subsystems and it allows for the study of different forms of energy transformation wich are present in material values production process.

Se constată că acțiunea de creștere permanentă a eficienței economice a proceselor tehnologice din industria chimică și de utilizare multiplă și variată a materiilor prime a dus la construirea de mari platforme industriale complex dotate, în care, pornindu-se de la un număr restrîns de resurse naturale prelucrate complet, se obțin o multitudine de produse. În același timp, în scopul asigurării pe o perioadă mai îndelungată a resurselor de energie primară, al gospodăririi și al utilizării lor raționale, se impun măsuri permanente de modernizare și de perfecționare a tehnologiilor vizînd reducerea substanțială a consumurilor specifice de energie, creșterea randamentelor și simplificarea proceselor de producție.

În aprecierea nivelului tehnic atins de diverse instalații, a calității exploatării sau a procedeului tehnologic aplicat, se folosesc indicatorii energetici de consum specific. La folosirea acestora se constată trei deficiențe importante:

— valorile date nu se referă la aceleași faze din proces;

— deoarece fiecare indicator privește numai un fel de energie (kWh/t, kcal/t) etc. el nu dă o informație completă asupra consumului energetic real, care în general cuprinde o sumă de componenți energetici;

— nu se fac deosebiri între valorile de utilizare a diverselor forme de energie folosite combinat în desfășurarea proceselor tehnologice.

Pentru înlăturarea acestor deficiențe, se impune adîncirea analizei modului de funcționare a instalațiilor chimice, prin abordarea sistemică a proceselor de producție. Platformele industriale chimice cuprind un număr de obiecte de producție (blocuri funcționale, stadii), legate reciproc prin amplasament, timp de funcționare, funcțiuni, fluxuri de materiale, fluxuri de energii și fluxuri de informații, care se comportă sistemic pentru realizarea unei sarcini de producție [1, 2, 3]. În timp, această sarcină de producție crește, iar modul ei de evoluție este determinat de influența mai multor factori, cum sînt: progresul tehnic, resursele naturale, investițiile, poluarea mediului, rentabilitatea.

Procesele de producție din sistemele chimice se desfășoară prin aportul energetic interior sau exterior al diverselor forme de energie: energie chimică, energie internă, energie electrică, energie termică, energie mecanică, energie cinetică, energie potențială, energie radiantă. Alimentarea cu energie din exterior a sistemelor chimice se face centralizat de la CET zonale, constituite în sistemul energetic [4, 5, 6,], care, pe seama consumului de resurse energetice primare, produc combinat energie electrică și energie termică (abur și apă încălzită) pentru diverse tipuri de consumatori. Cum în rîndul resurselor energetice primare intră gazul metan și petrolul, care sînt limitate ca surse și în același timp constituie materii prime prioritare pentru industria chimică, se pune problema de a se apela în mai mică măsură la resursele energetice primare, solicitate pentru obținerea unui anumit produs în cantitatea și calitatea necesară. În acest scop se fac următoarele ipoteze:

A. Procesele din industria chimică (procese chimice sau fizice) sînt procese de transformare sau procese de consum final de energie.

B. Fiecare produs chimic obținut înglobează un consum de materii prime și un consum combinat al diverselor forme de energie. Diversele forme de energie care determină procesele chimice sau fizice se obțin prin procese de transformare energetică multiplă din resurse energetice primare.

C. Valoarea de utilizare a unei forme de energie depinde nu numai de cantitatea acesteia, ci și de gradul ei de transformabilitate în alte forme de energie. Ca măsură a transformabilității poate servi

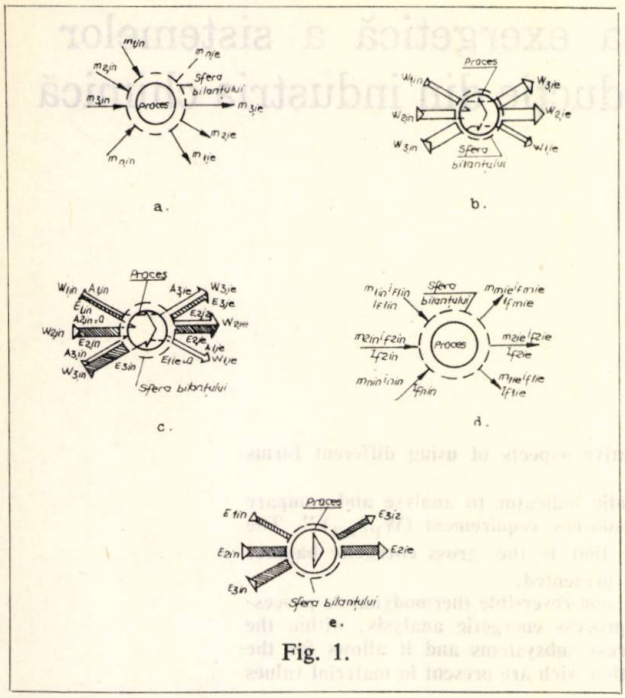


Fig. 1.

energia mecanică sau energia electrică, subliniind că acestea pot fi transformate integral în orice alte forme de energie.

D. Sistemul chimic funcționează cuplat cu sisteme energetice în cadrul unui sistem unic energotehnologic. Fiind un sistem complex, cu noduri și legături multiple, în studiul comportării și evoluției sistemului energotehnologic este utilă defalcarea lui pe subsisteme, acesta fiind conceput ca o uniune de subsisteme. Fiecare subsistem va reprezenta un nod sau o zonă din sistem și va fi caracterizat prin transformările care au loc în subsistemul considerat și relațiile reciproce cu zonele învecinate.

În cadrul sistemului energotehnologic, se constituie schema subsistemelor cuplate, evidențiindu-se intrările (consumuri de materii și energii), transformările (chimice, fizice și energetice) și ieșirile, respectiv consumurile finale de energie materializate în produsul finit, deșeuri și pierderi. Studiul complet al proceselor de transformare energetică și al proceselor de consum final de energie din nodurile sistemului energotehnologic, se face prin elaborarea și analiza bilanțurilor energetice globale, întrucît numai așa se pot evidenția pierderile și se pot stabili cauzele acestor pierderi.

Bilanțul energetic global este forma practică de analiză sistemică cantitativă și calitativă a proceselor de transformare energetică din elementele sistemului energotehnologic, în sensul principiului 1 și 2 al termodinamicii.

Pentru definitivarea matematică a bilanțului energetic global se fac următoarele precizări:

1. Plecînd de la principiul conservării energiei și al materiei, pentru un nod i al sistemului energotehnologic se poate scrie [7, 8]:

$$\sum_i m_i = 0 \tag{1}$$

$$\sum_i m_{i,\,in} = \sum_i m_{i,\,ie} \tag{1a}$$

$$\sum_i W_i = 0 \tag{2}$$

$$\sum_i W_{i,\,in} = \sum_i W_{i,\,ie} \tag{2a}$$

convențiile de semn sînt:

$$\begin{aligned} m_{i,\,in} &> 0 \\ m_{i,\,ie} &< 0 \\ W_{i,\,in} &> 0 \\ W_{i,\,ie} &< 0 \end{aligned} \tag{3}$$

Relațiile (1), (1a), (2) și (2a) sînt scrise presupunînd că întregul proces de transformare din nodul i este cuprins în sfera bilanțului de materiale (fig. 1 a) și de energii (fig. 1 b, diagrama Senkey).

2. Energiile care străbat sfera bilanțului pot fi legate sau nu de fluxurile de materiale.

Dintre energiile nelegate de materiale se pot aminti: căldura, lucrul mecanic, energia electrică, iar dintre energiile legate: energia cinetică, căldura de reacție etc. Energiile nelegate de materiale sînt univoc determinate în mărime absolută, pe cînd energiile legate de materiale depind de o origine. Bilanțul energetic este, independent, însă, de originea aleasă pentru măsurarea energiei.

3. Energia se compune din exergie și anergie, adică:

$$W_i = (E + A)_i \tag{4}$$

Ecuațiile (2) și (2a) pot fi scrise sub forma:

$$\sum_i (E + A)_i = 0 \tag{5}$$

$$\sum_i (E + A)_{i,\,in} = \sum_i |(E + A)_{i,\,ie}| \tag{5a}$$

În figura 1c se prezintă schema fluxurilor de energie din nodul i, în care sînt precizate părțile de exergie și anergie. Aceasta este o schemă calitativă a fluxului de energie, ea trasîndu-se pe baza unui bilanț energetic calitativ și conținînd o analiză completă din punct de vedere termodinamic.

4. Exergia unei energii legate de material calculîndu-se cu relația:

$$E = I - I_0 - T_0 (S - S_0) \tag{6}$$

(din cauza diferenței entalpiilor) este independentă de originea considerată pentru măsurarea energiei. În cazul în care în proces au loc variații ale materialelor, entalpia de reacție I_R se va calcula cu ajutorul entalpiilor de formare i_F.

$$I_R = \sum m_i \cdot i_{Fi} \tag{7}$$

sau:

$$I_R = \sum_i m_{i,\,in} \cdot i_{Fi,\,in} - \sum_i |m_{i,\,ie}| \cdot i_{Fi,\,ie} \tag{7a}$$

Entalpia de reacție calculată cu relațiile (7), (7a), reprezintă entalpia de reacție a tuturor proceselor care se desfășoară în sfera bilanțului (fig. 1 d):

$$I_R = \sum_i I_{Ri} \tag{8}$$

Exergiile de reacție se calculează cu relația:

$$E_R = I_1 - I_0 - T_0 (S_1 - S_0) \qquad (6\ a)$$

în care:

$$I_1 - I_0 = I_R; \quad S_1 = \sum_i S_{i,\,in_0}; \quad S_0 = \sum_i S_{i,\,ie_0}$$

sînt entropiile materialelor care intră, respectiv ies, aflate în stare de echilibru cu mediul înconjurător.

Din analiza bilanțului de materiale se poate vedea dacă materialele introduse rămîn neschimbate din punct de vedere chimic, sau dacă la ieșirea din proces au altă compoziție chimică, iar din analiza bilanțurilor energetice se poate observa că numai anumite energii care intră în proces se transformă în altele care ies.

5. Exergia nu se conservă așa cum se conservă energia, deoarece fiecare proces ireversibil distruge exergia prin lucrul mecanic disipativ, corespunzător creșterii respective de entropie. În anergie intră energia devalorizată.

Rezultă:

$$\sum_i E_{i,\,in} \geqslant \sum_i |E_{i,\,ie}| \qquad (9)$$

sau:

$$\sum_i E_i \quad \geqslant 0 \qquad (9a)$$

$$\sum_i A_{i,\,in} \leqslant \sum_i |A_{i,\,ie}| \qquad (10)$$

sau:

$$\sum_i A_i \quad \leqslant 0 \qquad (10a)$$

6. Exergiile și anergiile pot forma și ele obiectul unor bilanțuri, iar după cum rezultă din relațiile (9) și (10), aceste bilanțuri se exprimă printr-o egalitate numai în cazul unor procese total reversibile. Bilanțurile exergetice și schemele fluxurilor de exergie din procese — diagramele Grassmann — (fig. 1 e), se încheie cu deficit de exergie ΔE, a cărui valoare indică mărimea ireversibilității. Pentru un bilanț se poate scrie:

$$\sum_i E_{i,\,in} = \sum_i |E_{i,\,ie}| + \Delta E_i \qquad (11)$$

7. Extinderea analizei la întregul sistem energotehnologic se face întocmind bilanțurile energetice și exergetice pentru toate nodurile sistemului. Urmărind fluxurile de materiale și de energii în sens invers consumului (de la produsul final ce înglobează energia utilă, *Eu*, spre surse), se separă componentele de exergie și anergie, cumulîndu-se în fiecare nod valorile mărimilor de intrare necesare pentru obținerea mărimilor de ieșire cerute. Ca rezultat final se determină valorile de intrare în sistemul energotehnologic, respectiv apelul la resursele energetice primare solicitat pentru obținerea la ieșirea din sistem a cantității și calității produsului finit util.

Bilanțul energetic global însumează, deci, consumurile pentru toate formele de energie cantitativ și calitativ determinate de transformările care au loc în sistemul energotehnologic de fabricație a unui produs util, pornindu-se de la resursele energetice primare.

8. Pentru generalizarea metodei, cantitățile de energie total utilizate se raportează la unitatea de produs finit util de sortimentul X, rezultînd indicatorul W_{AREP} = apel la resurse energetice primare. (unitatea de măsură: t combustibil convențional/t produs).

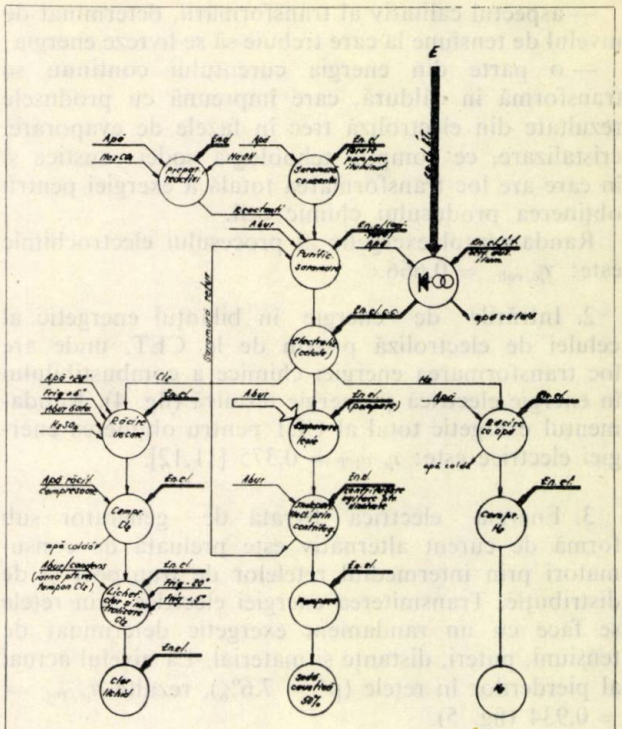


Fig. 2. Schema de relații între blocurile frncționale ce compun fluxul tehnologic și de transformare energertică în ptocesul de electroliză pentru producerea clorului și sodei caustice prin procedeul cu diafragmă.

9. Raportînd cantitatea de energie utilă, *Eu*, la totalul de energie consumat, respectiv la W_{AREP}, rezultă randamentul energetic global definit prin relația (12):

$$\eta_G = \frac{Eu}{W_{AREP}} \qquad (12)$$

Aplicații

I. Determinarea apelului de energie din resursele energetice primare pentru obținerea unei tone de sodă caustică electrolitică, NaOH 100% în leșie 50%, prin procedeul cu diafragmă.

Schema procesului tehnologic de fabricare a clorului, a sodei caustice și a hidrogenului prin procedeul cu diafragma este dată în [9], iar în figura 2 se prezintă schema de relații între blocurile funcționale ce compun fluxul tehnologic și de transformare energetică pentru procesul studiat. În aceste scheme au fost evidențiate intrările și nodurile de transformare energetică a diverselor forme de energie.

Această aplicație a fost pe larg analizată cu ocazia unei lucrări anterioare [10], din care se reține următoarele:

1. În procesul electrochimic (fig. 3), la transformarea curentului continuu în energie chimică utilă, intervin trei aspecte principale:

— aspectul cantitativ determinat de randamentul de curent;

— aspectul calitativ al transformării, determinat de nivelul de tensiune la care trebuie să se livreze energia;

— o parte din energia curentului continuu se transformă în căldură, care împreună cu produsele rezultate din electroliză trec în fazele de evaporare, cristalizare, ce compun tehnologia sodei caustice şi în care are loc transformarea totală a exergiei pentru obţinerea produsului chimic util.

Randamentul exergetic al procesului electrochimic este: $\eta_{e,\,ech.} = 0{,}666$.

2. Intrările de energie în bilanţul energetic al celulei de electroliză provin de la CET, unde are loc transformarea energiei chimice a combustibilului în energie electrică şi energie termică (fig. 4). Randamentul exergetic total al CET pentru obţinerea energiei electrice este: $\eta_{e,\,CET} = 0{,}375$ [11,12].

3. Energia electrică livrată de generator sub formă de curent alternativ este preluată de consumatori prin intermediul reţelelor de transport şi de distribuţie. Transmiterea energiei electrice prin reţele se face cu un randament exergetic determinat de tensiuni, puteri, distanţe şi material. La nivelul actual al pierderilor în reţele ($p^* = 7{,}6\%$), rezultă $\eta_{e,\,ret.} = 0{,}934$ (fig. 5).

4. Energia electrică necesară electrolizei se obţine prin racordarea instalaţiei la reţea prin intermediul unei staţii de redresare — element de transformare a energiei curentului alternativ în energia curentului continuu. Această transformare exergetică se realizează cu ajutorul unor elemente neliniare

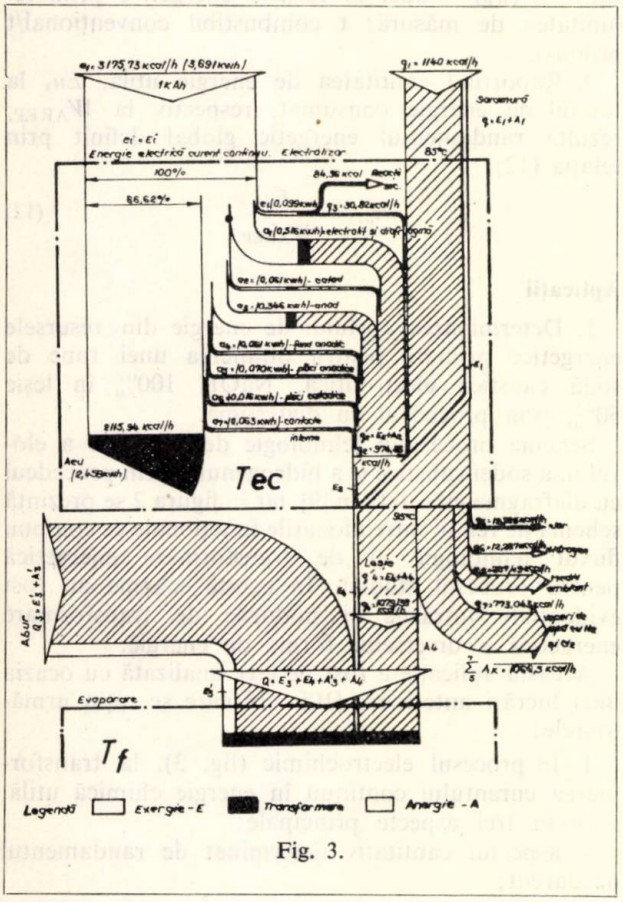


Fig. 3.

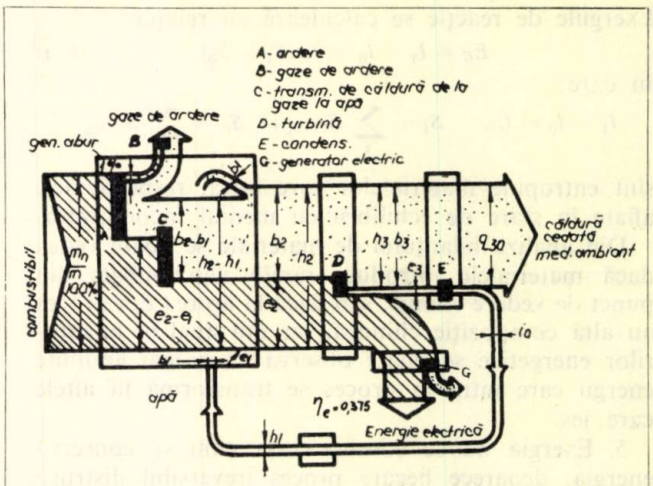


Fig. 4.

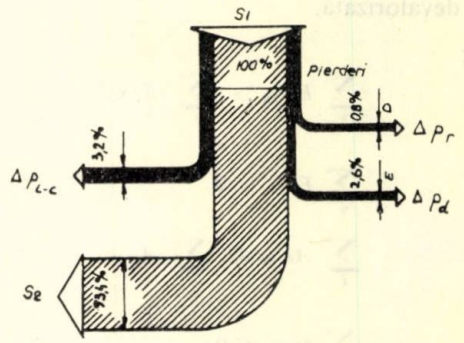


Fig. 5.

(diodele redresoare) şi comportă două aspecte importante:

— transformarea este însoţită de o degajare de căldură pentru a cărei evacuare se utilizează o anumită cantitate de exergie (apă de răcire deionizată şi pompată în circuit închis);

— redresarea implică apariţia fenomenului deformant, cauză a măririi pierderilor de energie în elementele sistemului energetic.

Se consideră valoarea optimă pentru $\eta_{e,\,red} = 0{,}95$.

5. Randamentul exergetic al barelor de mare intensitate pentru distribuirea curentului continuu la electrolizoare este $\eta_{e,\,b} = 0{,}97$.

6. Pentru alimentarea receptoarelor de forţă se consideră $\eta_{e,\,d.} = 0{,}95$ format din randamentul staţiei de transformare $\eta_{e,\,tr.} = 0{,}97$ şi randamentul reţelei de distribuţie uzinală $\eta_{e,\,r,} = 0{,}97$.

Cu aceste elemente se calculează consumurile energetice cumulate diferenţiat pe calităţi necesare pentru realizarea unei tone de sodă caustică prin procedeul cu diafragmă:

Energie electrică în curent continu

$$\frac{2620.\text{kWh/t} \times 860\text{kcal/kWh} \cdot 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} = 6{,}787\ \text{G cal/t}$$

Apă recirculată:

$$\frac{220\ \text{m}^3/\text{t} \times 0{,}4\ \text{kWh/m}^3 \times 860\ \text{kcal} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} = 0{,}227\ \text{Gcal/t}$$

Energie electrică utilităţi:

$$\frac{225 \text{ kWh/t} \times 860 \text{ kcal/kWh} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} = 0{,}582 \text{ Gcal/t}$$

Aer tehnologic şi AMC:

$$\frac{116 \text{ m}^3 \times 100 \text{ kWh} \times 10^{-3} \text{ m}^{-3} \times 860 \text{ kcal/kW } 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} =$$

$$= 0{,}300 \text{ Gcal/t}$$

Apă răcită + 5°C:

$$59{,}8 \times 10^3 \text{ kfrig/t} \times 10^{-6} \times 0{,}98 \text{ Gcal/mil·kfrig} =$$

$$= 0{,}058 \text{ Gcal/t}$$

Abur:

$$\frac{5{,}86 \text{ t/t} \times 0{,}87 \text{ Gcal/t}}{0{,}95 \times 0{,}85} = 6{,}317 \text{ Gcal/t}$$

TOTAL $W_{AREP} = 14{,}271$ Gcal/t

II. Analiza comparativă din punct de vedere energetic a proceselor tehnologice pentru fabricarea pe cale electrochimică a sodei caustice.

Se cunosc două procese tehnologice pentru fabricarea pe cale electrochimică a sodei caustice avînd la bază procedeul cu diafragmă (analizat anterior) şi procedeul cu catod de mercur.

Schema procesului tehnologic de fabricare a clorului, a sodei caustice şi a hidrogenului prin procedeul cu catod de mercur este dată în [9], iar în figura 6 se prezintă schema de relaţii între blocurile funcţionale ce compun fluxul tehnologic şi de transformare energetică pentru procesul studiat. Din analiza aporturilor de energie în toate nodurile sistemului energotehnologic considerat, rezultă următoarele consumuri cumulate:

Energie electrică curent continuu:

$$\frac{3\,420 \text{ kWh/t} \times 860 \text{ kcal/kWh} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} = 8{,}860 \text{ Gcal/t}$$

Apă recirculată:

$$\frac{220 \text{ m}^3\text{/h} \times 0{,}4 \text{ kWh/m}^3 \times 860 \text{ kcal/kWh} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} =$$

$$= 0{,}227 \text{ Gcal/t}$$

Energie electrică utilităţi:

$$\frac{309 \text{ kWh/t} \times 860 \text{ kcal/kWh} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} = 0{,}798 \text{ Gcal/t}$$

Aer tehnologic şi AMC:

$$\frac{50 \text{ m}^3\text{/t} \times 100 \text{ kWh} \times 10^{-3}\text{m}^{-3} \times 860 \text{ kcal/kWh} \times 10^{-6}}{0{,}375 \times 0{,}934 \times 0{,}95} =$$

$$= 0{,}129 \text{ Gcal/t}$$

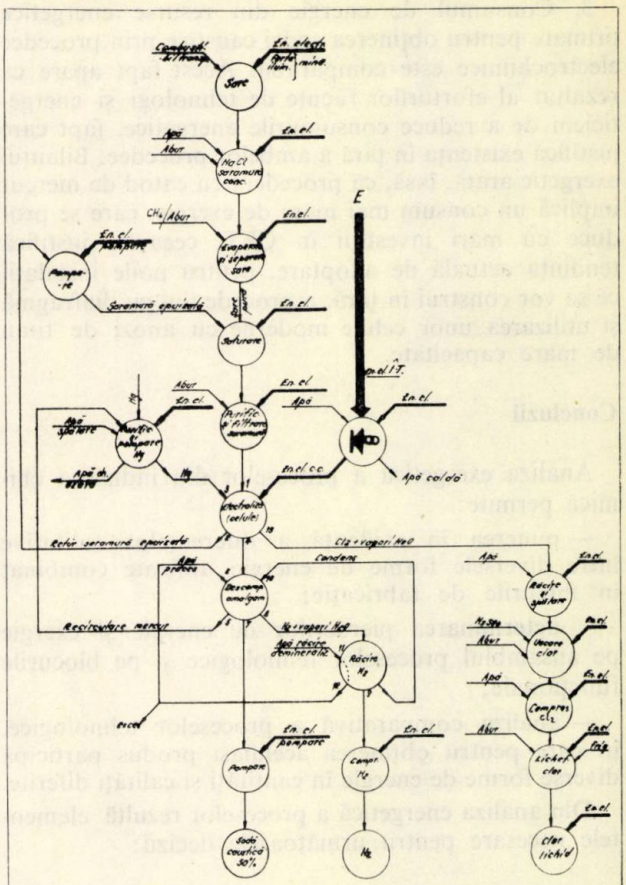


Fig. 6. Schema de relaţii între blocurile funcţionale ce compun fluxul tehnologic şi de transformare energetică în procesul de electroliză pentru producerea clorului şi sodei caustice prin procedeul cu catod de mercur.

Apă răcită + 5°C:

$$24{,}8 \times 10^3 \text{ kfrig.} \times 10^{-6} \times 0{,}98 \text{ Gcal/mil·kfrig} =$$

$$= 0{,}024 \text{ Gcal/t}$$

Abur:

$$\frac{2^t\text{/t} \times 0{,}87 \text{ Gcal/t}}{0{,}95 \times 0{,}85} = 2{,}15 \text{ Gcal/t}$$

TOTAL $= 12{,}179$ Gcal/t

Din analiza exergetică comparativă a celor două procedee rezultă:

1. Procedeul cu diafragmă solicită un aport energetic mai ridicat de energie termică şi mai redus de energie electrică. Prin îmbunătăţiri ale utilajului principal- celula de electroliză (folosirea anozilor de titan şi a diafragmelor schimbătoare de ioni) — consumul de energie electrică poate fi micşorat în continuare.

2. Procedeul cu catod de mercur solicită un aport energetic mai ridicat de energie electrică şi mai redus de energie termică.

3. Consumul de energie din resurse energetice primare pentru obținerea sodei caustice prin procedee electrochimice este comparabil. Acest fapt apare ca rezultat al eforturilor făcute de tehnologi și energeticieni de a reduce consumurile energetice, fapt care justifică existența în țară a ambelor procedee. Bilanțul exergetic arată, însă, că procedeul cu catod de mercur implică un consum mai mare de exergie, care se produce cu mari investiții în CET, ceea ce justifică tendința actuală de adoptare, pentru noile instalații ce se vor construi în țară, a procedeului cu diafragmă și utilizarea unor celule moderne cu anozi de titan de mare capacitate.

Concluzii

Analiza exergetică a proceselor din industria chimică permite:

— punerea în evidență a diferențelor calitative între diversele forme de energie utilizate combinat în fluxurile de fabricație;

— determinarea pierderilor de energie și exergie pe ansamblul proceselor tehnologice și pe blocurile funcționale;

— analiza comparativă a proceselor tehnologice, în care pentru obținerea aceluiași produs participă diverse forme de energie în cantități și calități diferite.

Din analiza energetică a proceselor rezultă elementele necesare pentru următoarele decizii:

— stabilirea măsurilor tehnico-economice pentru micșorarea apelului la resursele energetice primare prin:

— alegerea purtătorilor de energie;

— alegerea schemelor optime de alimentare cu energie;

— utilizarea resurselor energetice secundare;

— elaborarea normelor științifice de consum de combustibil și alte forme de energie;

— preliminarea consumurilor specifice de energie;

— determinarea influenței reciproce dintre sistemul chimic de producție și sistemele energetice de alimentare.

Bibliografie

1. Badea, L., Rev. chim. 25, nr. 3, 1974, p. 207.
2. Craiu, C., Badea, L., Rev. chim. 26, nr. 1, 1975, p. 45.
3. Badea, L., Rev. chim., 26, nr. 5, 1975, p. 384
4. Potolea, E., Calculul regimului permanent al sistemelor electrice, Ed. tehnică, București, 1967.
5. Hore, R. A., Metode moderne de calcul și proiectare a sistemelor electrice (trad. din lb. engleză), Ed. tehnică, București, 1970
6. Dimo, P. ș. a., Calculul și proiectarea sistemelor electroenergetice, Ed. tehnică, București, 1971.
7. Grassmann, P., Energie und Exergie, BWK 1961, nr. 11 pag. 482.
8. Popa, B., ș. a., Recuperarea căldurii în industrie Ed. tehnică, București, 1971
9. Petcov, N., Roman, V., Tehnologia electrolizei clorurii de sodiu, Ed. tehnică, București, 1969.
10. Nicolae, I., Bilanțuri energetice globale ale celulei de electroliză pentru producerea clorului și sodei caustice prin procedeul cu diafragmă, A IV Consfătuire a temoenergeticienilor din R.S.R. privind optimizarea energetică a proceselor industriale, Piatra Neamț, 10—11 oct. 1975.
11. Nerescu, I., Radcenco V., Analiza exergetică a proceselor termice, Ed. tehnică, București, 1970.
12. Vlădea, I., Tratat de termodinamică tehnică și transmiterea căldurii. Ed. didactică și pedagogică, București, 1974.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A GLICOZIDELOR ANTRACHINONICE DIN RUMEX ALPINUS

BREVET R.S.R. nr. 58527

Invenția are drept obiect un procedeu de obținere a unui produs conținînd integral glicozidele antrachinonice din rădăcina de *Rumex alpinus* (știevia oilor), caracterizat prin faptul că, extragerea rădăcinii uscate pulverulente se face cu acetonă 90%, la reflux pînă la epuizare. Soluțiile acetonice reunite se concentrează la sec, reziduul se solubilizează cu metanol, iar în soluția metanolică se precipită cu acetonă substanțele-balast, care se îndepărtează prin filtrare. Filtratul se concentrează din nou la sec și se purifică prin reluare cu acetonă la cald, iar soluția acetonică se varsă sub agitare în benzen.

Totalul de glicozizi astfel separați se prezintă ca o pulbere galbenă, nehigroscopică, cu un conținut de 5—6% oximetilantrachinone, reprezentînd 70—75% din oximetilantrachinonele dozate în rădăcină.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— se obține un produs nehigroscopic, cu un conținut în principii activi de șase ori mai bogat decît rădăcina, cu acțiune purgativă;

— produsul este stabil în timp și permite condiționarea lui sub diferite forme farmaceutice.

Dosar nr.: 65864 Int. Cl.: A 61 K 21/02
Data înregistrării: 09.02.1971 A 61 K 27/14
Data publicării: 20.05.1975 Cl.: 30 h, 2/03

Autori: Titular:
Dr. farm. Viorica Sofia Cucu Întreprinderea de medicamente „Biofarm" — București
Dr. farm. Elena Tarpo

PROCEDEU DE EPURARE A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE ACIZI SULFONICI

BREVET R.S.R. nr. 58309

Obiectul invenției îl face un procedeu de epurare a apelor reziduale cu conținut de acizi sulfonici, provenite din rafinăriile de petrol, în special a apelor de scurgere care provin de la rafinarea acidă a uleiurilor, în scopul separării acestora și al micșorării gradului de poluare a scurgerilor.

În scopul epurării avansate, apele reziduale avînd un $pH = 1—13$ se tratează cu alcool izobutilic în proporție de 10—100 p. solvent la 100 p. apă de tratat, după care se separă apa purificată prin decantare timp de 1—2 ore.

Procedeul descris prezintă avantajul că asigură o purificare eficace în condiții simple și ușor de realizat.

Dosar nr. 71517 Int. Cl.: C02C5/00
Data înregistrării: 06.07.1972 Cl.: 85 c, 2
Data publicării: 20.05.1975

Autori: Titular:
Ing. Victor Iosif Pop Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice-Ploiești
Ing. Vasile Ciort
Biolog. Șerban Ionescu
Ing. Ștefan Despa
Ing. Ioan Farcaș
Dr. ing. Doru Grigoriu

OCTAVIAN IORDACHE

Viteza de coagulare

D.C.541.18.048

The variation in time of the percentage of *n*-coagulate (a particle resulting from the union of initial particles) has been calculated by Smoluchowski. This paper studies a wider class of models of the phenomenon.

Fenomenele reversibile de agregare şi, respectiv, dezagregare a particulelor unui sistem dispers joacă un rol important în studiul stabilităţii dispersiilor. Există numeroase fenomene cu largă aplicabilitate în ingineria chimică şi care pot fi considerate agregări sau dezagregări, ca, de exemplu, coagularea, peptizarea, gelatinizarea, structurarea, solubilizarea, mărunţirea, aglutinarea, întărirea lianţilor, rezinificarea, reacţiile chimice etc. [1].

Pentru modelarea fizică a fenomenelor de agregare se consideră că între particulele sistemelor disperse există factori de atragere (forţe van der Waals, afinitate chimică, interacţiuni coulombiene, interacţiuni mecanice, compatibilitate sterică etc.) şi factori de respingere (incompatibilitate chimică, electrică, mecanică etc.) şi că stabilitatea sau instabilitatea agregativă a dispersiilor depinde de compunerea forţelor de atragere sau de respingere.

Din punctul de vedere al ingineriei chimice, un răspuns de tipul da sau nu la problema stabilităţii agregative este insuficient, fapt pentru care este necesară o caracterizare cinetică a agregării.

În acest scop se poate utiliza modelul matematic general al fenomenelor de transfer [2]. În cele ce urmează acest model va fi aplicat la coagulare. Rezultatul obţinut este important pentru proiectarea reactoarelor lichid-solid în care are loc agregarea particulelor solide rezultate din reacţie. Un exemplu potrivit îl oferă tehnologia fabricării superfosfaţilor. Cunoaşterea vitezei de coagulare este utilă pentru proiectarea decantoarelor cu coagulant.

Modelul matematic

În cele ce urmează se modelează fenomenul de coagulare pe calea propusă în lucrarea [2]. Se consideră coagularea ca un fenomen de transport. Parametrul transferat este probabilitatea de tranziţie:

$$u_{ij}\ (\tau,t) = \text{Prob}\ \{z(t) = j \mid z(t) = i\}$$

unde $z\ (t)$ este o variabilă aleatoare ce reprezintă numărul de particule diferite aflate în sistem la momentul t. Mărimea $u_{ij}(\tau, t)$ este probabilitatea ca numărul de particule în sistem să fie j la momentul t, dacă la momentul anterior τ, $0 \leqslant \tau \leqslant t$, acest număr a fost i.

Coagularea este un fenomen de transfer discontinuu (prin salturi), deoarece variabila aleatoare $z(t)$ ia doar valori întregi şi pozitive. De aceea, din modelul matematic general al fenomenelor de transfer vor fi preluaţi doar termenii nediferenţiali referitori la evoluţia discontinuă [2]:

$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial t} = -\, d_1(j,t)\, u_{ij} + \sum d_1(k,t)\, u_{ik}\, P_d(k,j) \qquad (1)$$

În relaţia (1) mărimea $d_1(j, t)$ este rata coagulării, adică, în conformitate cu [2], o măsură a probabilităţii ca variabila aleatoare $z(t) = j$ să-şi schimbe valoarea j. Mărimea d_1 caracterizează frecvenţa de apariţie a discontinuităţilor în transportul parametrului u_{ij}. Ea este analoagă constantei vitezei de reacţie din modelele deterministe, dar depinde în cazul general de numărul de particule din sistem şi de timp. $P_d(k,j)$ este probabilitatea condiţionată a evoluţiei discontinue de la numărul de particule k la numărul de particule j în sistemul dispers. Se observă că integrala din modelul matematic general [2] a fost înlocuită printr-o sumă, din cauza naturii discontinuităţilor fenomenului.

În conformitate cu relaţia (1), probabilitatea ca numărul de particule din sistem să fie j la momentul t variază astfel:

— scade, deoarece cele j particule pot fi implicate de fenomenul de coagulare cu rata $d_1\ (j,\ t)$. Această scădere este proporţională cu probabilitatea ca în sistem, la acel moment t, să existe numărul j de particule, adică cu u_{ij};

— creşte, deoarece prin fenomenul de coagulare dintr-un sistem dispers care conţine k particule la momentul t, deci proporţional cu u_{ik}, se poate ajunge, prin evoluţie discontinuă, la un sistem cu j particule, deci proporţional cu $P_d(k,\ j)$, cu rata de coagulare de $d_1\ (k,\ t)$.

Modelarea coagulării

A particulariza modelul (1) înseamnă a propune valori particulare pentru ratele coagulării d_1 şi pentru probabilitatea evoluţiei discontinue P_d. În acest scop se analizează modelul fizic al fenomenului. Din compararea experienţelor cu modelul matematic rezultat în urma propunerii unui anumit mecanism fizic, se pot trage concluzii cu privire la valabilitatea mecanismului propus.

Coagularea este considerată ca un fenomen reversibil. De aceea, în suma din modelul (1) vor figura

doi termeni diferiți, unul care să caracterizeze trecerea de la numărul $k = j+1$ de particule la numărul j și altul care să caracterizeze trecerea de la numărul $k = j$—1 la numărul j. Alți termeni nu vor fi luați în considerare cel puțin în soluții diluate, deoarece se presupune că nu apar coagulări simultane de trei sau mai multe particule ($k \geqslant j + 2$) și nici desfaceri ale particulelor în trei sau mai multe particule ($k \leqslant j$—2). Această ipoteză este uzuală în teoria cinetică. Nu se ia în considerare nici trecerea de la numărul $k = j$ la același număr $k = j$, deoarece în cazul coagulării rapide se presupune că toate ciocnirile sînt eficace [3].

Pentru început se consideră că probabilitățile condiționale ale evoluției discontinue P_d sînt egale și nu depind de numărul de particule din sistem, deci de mărimea particulei care participă la fenomenul de coagulare [3].

Pe scurt, ipotezele redate se scriu astfel:

$$P_d(k, j) = \begin{cases} 1/2 & k = j-1, j+1 \\ 0 & k \neq j-1, j+1 \end{cases} \quad (2)$$

Cu privire la rata coagulării $d_1(k, t)$ se va face ipoteza că ea nu depinde de timp și că este proporțională cu numărul de particule aflate în sistem. Această ipoteză apropie modelul coagulării de cele din cinetica reacțiilor chimice. Așadar:

$$d_1(k, t) = 2\lambda k \quad (3)$$

unde k este numărul de particule, iar λ — o constantă empirică. Constanta 2 a fost introdusă pentru a ușura tipărirea rezultatelor ulterioare. Cu aceste ipoteze ecuația (1) devine:

$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial t} = -2\lambda j u_{ij} + \lambda(j-1) u_{i,j-1} + \lambda(j+1) u_{i,j+1} \quad (4)$$

Se va soluționa modelul (4) pentru $i = 1$, deoarece pentru coagulare interesează cazul în care una dintre stările între care are loc tranziția este unitară. Deoarece $u_{1j} = u_{j1}$ prin soluționarea modelului (4) pentru $i = 1$, se va obține probabilitatea ca j particule să formeze o singură particulă, adică probabilitatea ca gradul de coagulare să fie j.

Soluționarea modelului (4) se face cu metoda funcțiilor generatoare [5]. Fie funcția generatoare:

$$F(s, t) = \sum_{j=0}^{\infty} u_{1j}(t) s^j \quad (5)$$

Metoda constă în înlocuirea modelului (4) cu o ecuație echivalentă pentru $F(s, t)$. Prin rezolvarea acestei ecuații și dezvoltarea în serie după parametrul s, se pot obține, prin comparare cu (5), valorile căutate pentru $u_{1j}(t)$.

Din (5) se obțin prin derivare relațiile:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\partial u_{1j}}{\partial t} \cdot s^j \quad (6) \qquad \frac{\partial F(s, t)}{\partial s} = \sum_{j=0}^{\infty} j \cdot u_{1j}(t) s^{j-1} \quad (7)$$

Înlocuind ecuația (4) (cu $i = 1$) în (6) se obține relația:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = \sum -2\lambda j u_{1j}(t) s^j + \sum \lambda(j-1) u_{1,j-1}(t) s^j + \sum \lambda(j+1) u_{1,j+1} s^j \quad (8)$$

În continuare, în relația (8) se utilizează (7) și se obține ecuația echivalentă căutată:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = (\lambda s^2 - 2\lambda s + \lambda) \frac{\partial F(s, t)}{\partial s} \quad (9)$$

Ecuația cu derivate parțiale de ordinul întîi are sistemul caracteristicilor [6]:

$$\frac{dt}{1} = -\frac{ds}{\lambda(s-1)^2} \quad (10)$$

cu soluția: $$\lambda t + \frac{1}{1-s} = C_1 \quad (11)$$

Deci, soluția generală este:

$$F(s, t) = \varnothing(C_1) = \varnothing\left(\lambda t + \frac{1}{1-s}\right) \quad (12)$$

Pentru a se obține forma funcției $F(s, t)$ se folosește condiția inițială $F(s, o) = s$, care provine din relația (5), împreună cu condiția de completitudine la momentul inițial $\sum_0^{\infty} u_{1j}(0) = 1$. Așadar:

$$s = \varnothing\left(\frac{1}{1-s}\right) \quad (13)$$

De aici rezultă că: $$\varnothing(C_1) = \frac{C_1 - 1}{C_1} \quad (14)$$

Deci: $$F(s, t) = \frac{\lambda t - \lambda t s + s}{\lambda t - \lambda t s + 1} \quad (15)$$

Dezvoltarea în serie de puteri a lui $F(s, t)$ după parametrul s este imediată:

$$F(s, t) = \frac{\lambda t}{1+\lambda t} + \frac{1}{(1+\lambda t)^2} s + \frac{\lambda t}{(1+\lambda t)^3} s^2 + \cdots + \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(1+\lambda t)^{n+1}} s^n + \cdots \quad (16)$$

Prin compararea relațiilor (5) și (16) se obține soluția problemei:

$$u_{1n} = \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(1+\lambda t)^{n+1}} \quad (17)$$

Așadar, repartiția variabilei aleatoare $z(t)$ se scrie [4]

$$u_{1n} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \cdots n \cdots \\ \frac{\lambda t}{1+\lambda t} & \frac{1}{(1+\lambda t)^2} & \frac{\lambda t}{(1+\lambda t)^3} \cdots \frac{\lambda t^{n-1}}{(1+\lambda t)^{n-1}} \cdots \end{pmatrix} \quad (18)$$

Pe linia superioară sînt trecute valorile variabilei aleatoare, iar pe linia inferioară, probabilitățile cu care acestea sînt luate.

Se verifică ușor condiția de completitudine $\sum_0^{\infty} u_{1n}(t) = 1$.

Pentru a afla numărul de particule de un anumit tip (valoarea lui n) aflate în sistem la momentul t, se înmulțește valoarea u_{1n} cu numărul inițial de particule ale sistemului dispers n_0.

Se obține astfel numărul de particule de tipul n din sistem ν_n:

$$\nu_n = \frac{n_0(\lambda t)^{n-1}}{(1+\lambda t)^{n+1}} \quad (19)$$

În lucrările [7] și [8] au fost trecute în revistă cîteva modele de agregare. Dintre acestea, modelul lui Poisson testat în [7] duce la relația de calcul al numărului de particule de tipul n din sistem ν'_n:

$$\nu'_n = \frac{n_0 e^{-\lambda' t} (\lambda' t)^{n-1}}{n!} \tag{20}$$

Pentru acest model este valabil mecanismul fizic următor:

— coagularea este un fenomen ireversibil, adică $P_d(j—1, j) = 1$, iar $P_d(j + 1, j) = 0$;

— rata de coagulare nu depinde de numărul de particule din sistem, adică $d_1(k, t) = \lambda' = 2\lambda$.

Compararea teoriei cu practica

Pentru a se alege unul dintre modelele (19) și (20) se compară teoria cu o experiență clasică de coagulare a coloizilor [3]. Numărul de particule/ml este $n_0 = 5{,}52 \cdot 10^9$. Se notează cu ν_1, respectiv ν'_1, numărul de particule primare (tabelul 1).

Prin înlocuirea lui n cu 1 în cele două modele se obțin valorile:

$$\nu_1 = \frac{n_0}{(1 + \lambda t)^2} \tag{21}$$

$$\nu'_1 = n_0 e^{-\lambda' t} \tag{22}$$

În calcule se folosește pentru λ valoarea 0,05 s^{-1} și în consecință, pentru λ' valoarea dublă 0,1 s^{-1}. Din tabel se observă că modelul (19) este mai adecvat fenomenului. Modelul (20) este potrivit doar la timpi mici, unde rămîne totuși inferior modelului (19). La timpi mari, ambele modele se îndepărtează de practică. O dependență mai complicată a ratei de coagulare de numărul de particule din sistem și de timp poate duce la o corelare mai bună a teoriei cu experiența [7], dar prezintă dezavantajul introducerii unor parametri empirici nedeterminați.

Aplicații în proiectare

Pentru calculul unui floculator interesează dimensiunile particulelor la un anumit moment. Un calcul simplu ne arată că dacă particulele au diametrul inițial d_0 o particulă rezultată prin unirea a n particule inițiale are diametrul $d_n = d_0 n^{1/3}$. Din această cauză interesează valoarea medie a numărului n în funcție de timp.

Din repartiția (18) rezultă că: $u_{10} = \lambda t (1 + \lambda t)^{-1}$. Aceasta este fracțiunea de particule care părăsesc sistemul dispers prin coagulări. Deci, numărul mediu de particule în sistem la momentul t este:

$$n_0(1 - u_{10}) = n_0(1 + \lambda t)^{-1}$$

Așadar, gradul mediu de coagulare va fi raportul dintre numărul inițial de particule și numărul mediu, adică: $1 + \lambda t$.

Deci, $d_n = d_0 (1 + \lambda t)^{1/3}$. Dacă se calculează viteza de sedimentare V cu relația lui Stokes, se obține [9]:

$$V = V_0 (1 + \lambda t)^{2/3} \tag{23}$$

unde V_0 este viteza de sedimentare a particulelor primare. Deoarece viteza V este variabilă în timp, se scrie:

$$V = \frac{dh}{dt} \tag{24}$$

Aici h este distanța parcursă de particule în mișcarea lor cu viteză descrescîndă.

Se introduce (23) în (24) și se integrează. Rezultă:

$$h = \frac{3V_0}{5\lambda} [(1 + \lambda t)^{5/3} - 1] \tag{25}$$

De aici se poate scoate timpul de sedimentare, care este mărimea de calcul pentru floculatoare:

$$t = \lambda^{-1} \left[\left(1 + \frac{5\lambda h}{3V_0} \right)^{3/5} - 1 \right] \tag{26}$$

În relația (26) h este înălțimea utilajului, V — viteza particulelor inițiale de diametru cunoscut, iar λ — rata coagulării.

Concluzii

În lucrare se dă un exemplu de utilizare a modelării matematice a fenomenelor de transfer pentru stabilirea mecanismului și pentru caracterizarea cinetică a coagulării.

Rezultatele obținute în studiul coagulării permit ameliorarea proiectării floculatoarelor.

Tabelul 1

DEPENDENȚA NUMĂRULUI DE PARTICULE PRIMARE DE TIMP

Timpul, s.	Numărul de particule primare · 10^{-9}		
	Experimental	υ_1	υ'_1
0	5,52	5,52	5,52
5	3,34	3,55	3,35
10	2,5	2,46	2,05
20	1,46	1,38	0,75
40	0,81	0,62	0,10

Bibliografie

1. Iordache, O. Teză de doctorat. Institutul politehnic, București, 1974.
2. Iordache, O., Bratu, Em. A., Rev Chim. **2**, 1975, 138.
3. Tilenschi, S. Chimie coloidală, Ed. tehnică, București, 1974.
4. Gnedenko, B. V., The Theory of Probability, Mir Publishers, Moscow, 1969.
5. Bharucha-Reid, A. T., Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications, Mc. Graw Hill, N. Y., 1960.
6. Rogai, E., Exerciții și probleme, Ed. tehnică, București, 1965.
7. Iordache, O., Muntean, M., Teoreanu, I., Rev. Roum. Chim. **18**, 1973, p. 239.
8. Iordache, O., Zaharia, A., Georgescu, L., Rev. Chim., **8**, 1975, p. 658.
9. Bratu, Em. A., Operații și utilaje în industria chimică, **1**, ed. 2 Ed. tehnică, București 1969.

RADU I. IATAN
GHEORGHE ENE

Considerații asupra dinamicii ciururilor cu ruliu

D.C. 621.92

The paper presents a study on the dynamics of the vibrating system in a rolling screen of original conception, under the action of its own weight, of the force in the elastic support and of the inertia of the eccentric excitation mass. The conditions for the stability and instability of the movement are determined. The results obtained are exemplified by means of the constructive and regime characteristics of a given screen.

Utilajele pentru clasarea materialelor granulare, polidisperse, sînt utilizate, în principal, în trei mari ramuri industriale: chimică, minieră și alimentară. Printre ciururile care s-au introdus în uzul industrial, relativ recent, se numără și *ciururile cu ruliu,* a căror mișcare caracteristică, ce imită cernerea cu mîna (mișcare de ruliu), permite o separare foarte bună a diferitelor fracțiuni granulometrice. Aceste ciururi permit clasarea materialelor care pînă nu de mult erau considerate ca neputînd fi cernute sau ca fiind greu de cernut: materiale umede, fin dispersate, încărcate electrostatic și fibroase [1, 2].

Principiul de funcționare al ciururilor cu ruliu este descris în lucrarea [1]. Pe lîngă tipurile cunoscute, în lucrarea [2] se prezintă o nouă variantă constructivă de ciur cu ruliu, așa cum se vede și în figura 1. Pentru realizarea funcționării optime, pot fi variați următorii parametri: e, l_2, ω, m.

Dinamica ciurului cu ruliu

1. *Ecuațiile diferențiale ale mișcării*

Studiul analitic al mișcării ciurului din figura 1 se poate face alegînd un triedru de referință fix $Oxyz$ și altul mobil $OABC$, legat de sistemul vibrator [2], ca în figura 2. Cosinusurile directoare ale axelor triedrului $OABC$ față de cele ale triedrului $Oxyz$ sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COSINUSURILE DIRECTOARE ALE AXELOR TRIEDRULUI $OABC$ FAȚĂ DE CELE ALE LUI $Oxyz$.

	$\bar{i}$	$\bar{j}$	$\bar{k}$
$\bar{a}$	$\cos\beta$	0	$-\sin\beta$
$\bar{b}$	$-\sin\beta\sin\gamma$	$\cos\gamma$	$-\cos\beta\sin\gamma$
$\bar{c}$	$\sin\beta\cos\gamma$	$\sin\gamma$	$\cos\beta\cos\gamma$

Întrucît arborele se rotește în jurul axei OC cu viteza unghiulară ω și avînd în vedere cosinusurile directoare din tabelul 1 se obține, în cele din urmă, viteza unghiulară rezultantă sub forma:

$$\bar{\omega}_R = \left[-\frac{d\gamma}{dt},\ \frac{d\beta}{dt}\cos\gamma,\ \left(\frac{d\beta}{dt}\sin\gamma + \omega\right)\right]\{\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}\}^T, \quad (1)$$

în care $\{\cdots\}^T$ reprezintă transpusa matricei versorilor $\bar{a}$, $\bar{b}$, $\bar{c}$.

În cazul de față se consideră că asupra sistemului oscilant acționează următoarele forțe: P, F_e, F_i, F_0.

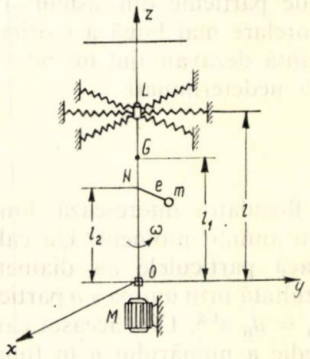


Fig. 1. Schema ciurului cu ruliu.

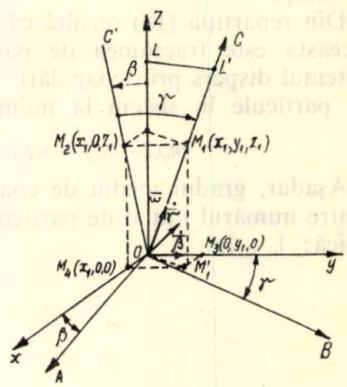


Fig. 2. Reprezentarea triedrelor de referință fix ($Oxyz$) și mobil ($OABC$).

RADU I. IATAN
GHEORGHE ENE

Considerații asupra dinamicii ciururilor cu ruliu

D.C. 621.92

The paper presents a study on the dynamics of the vibrating system in a rolling screen of original conception, under the action of its own weight, of the force in the elastic support and of the inertia of the eccentric excitation mass. The conditions for the stability and instability of the movement are determined. The results obtained are exemplified by means of the constructive and regime characteristics of a given screen.

Utilajele pentru clasarea materialelor granulare, polidisperse, sînt utilizate, în principal, în trei mari ramuri industriale: chimică, minieră și alimentară. Printre ciururile care s-au introdus în uzul industrial, relativ recent, se numără și *ciururile cu ruliu,* a căror mișcare caracteristică, ce imită cernerea cu mîna (mișcare de ruliu), permite o separare foarte bună a diferitelor fracțiuni granulometrice. Aceste ciururi permit clasarea materialelor care pînă nu de mult erau considerate ca neputînd fi cernute sau ca fiind greu de cernut: materiale umede, fin dispersate, încărcate electrostatic și fibroase [1, 2].

Principiul de funcționare al ciururilor cu ruliu este descris în lucrarea [1]. Pe lîngă tipurile cunoscute, în lucrarea [2] se prezintă o nouă variantă constructivă de ciur cu ruliu, așa cum se vede și în figura 1. Pentru realizarea funcționării optime, pot fi variați următorii parametri: e, l_2, ω, m.

Dinamica ciurului cu ruliu

1. *Ecuațiile diferențiale ale mișcării*

Studiul analitic al mișcării ciurului din figura 1 se poate face alegînd un triedru de referință fix $Oxyz$ și altul mobil $OABC$, legat de sistemul vibrator [2], ca în figura 2. Cosinusurile directoare ale axelor triedrului $OABC$ față de cele ale triedrului $Oxyz$ sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COSINUSURILE DIRECTOARE ALE AXELOR TRIEDRULUI $OABC$ FAȚĂ DE CELE ALE LUI $Oxyz$.

	$\bar{i}$	$\bar{j}$	$\bar{k}$
$\bar{a}$	$\cos\beta$	0	$-\sin\beta$
$\bar{b}$	$-\sin\beta\sin\gamma$	$\cos\gamma$	$-\cos\beta\sin\gamma$
$\bar{c}$	$\sin\beta\cos\gamma$	$\sin\gamma$	$\cos\beta\cos\gamma$

Întrucît arborele se rotește în jurul axei OC cu viteza unghiulară ω și avînd în vedere cosinusurile directoare din tabelul 1 se obține, în cele din urmă, viteza unghiulară rezultantă sub forma:

$$\bar{\omega}_R = \left[-\frac{d\gamma}{dt},\ \frac{d\beta}{dt}\cos\gamma,\ \left(\frac{d\beta}{dt}\sin\gamma + \omega\right)\right]\{\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}\}^T, \quad (1)$$

în care $\{\cdots\}^T$ reprezintă transpusa matricei versorilor $\bar{a}$, $\bar{b}$, $\bar{c}$.

În cazul de față se consideră că asupra sistemului oscilant acționează următoarele forțe: P, F_e, F_i, F_0.

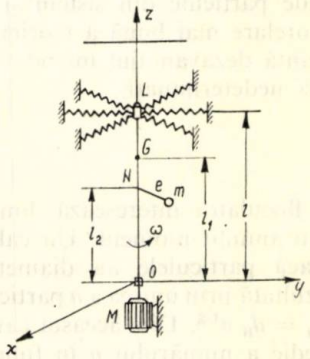


Fig. 1. Schema ciurului cu ruliu.

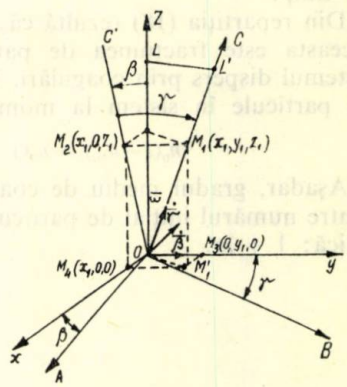


Fig. 2. Reprezentarea triedrelor de referință fix ($Oxyz$) și mobil ($OABC$).

Pentru studiul mișcării se aplică teorema momentului cinetic în raport cu punctul O, calculîndu-se mai întîi momentele forțelor ce acționează asupra sistemului mobil față de acest punct. Scrise sub formă matriceală, aceastea sînt:

$$\begin{Bmatrix} \bar{M}_P \\ \bar{M}_{F_e} \\ \bar{M}_{F_i} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} -l_1 P\gamma & l_1 P\beta & 0 \\ Kl^2\gamma & -Kl^2\beta & 0 \\ \sin\omega t & \cos\omega t & (\beta\sin\omega t - \gamma\cos\omega t) \end{bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} \bar{i} \\ \bar{j} \\ \bar{k} \end{Bmatrix}. \tag{2}$$

Întrucît unghiurile β și γ sînt mici (4—8°), în egalitatea (2) s-a ținut seamă că:

$$\sin\beta \approx \beta;\ \cos\beta \approx 1;\ \sin\gamma \approx \gamma;\ \cos\gamma \approx 1. \tag{3}$$

Notînd cu J_1 momentul de inerție al sistemului mobil în raport cu axa OC, cu J_2 momentul de inerție în raport cu axele OA și OB (secțiunile fiind circulare, momentele de inerție în raport cu cele două axe sînt egale) și ținînd seamă că axele triedrului $OABC$ sînt axe principale de inerție, momentul cinetic în raport cu punctul fix O va fi:

$$\bar{M}_c = [M_{cx}, M_{cy}, M_{cz}] \cdot \{\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}\}^T, \tag{4}$$

unde, avînd în vedere și aproximațiile (3):

$$M_{cx} = -J_2 \frac{d\gamma}{dt} + J_1\omega\beta;$$

$$M_{cy} = J_2 \frac{d\beta}{dt} + J_1\omega\gamma; \tag{5}$$

$$M_{cz} = J_1\,\omega.$$

Pentru stabilirea ecuației ce caracterizează mișcarea sistemului mobil, se utilizează a doua teoremă a impulsului [4]:

$$\bar{M}_c = -\bar{M}_t, \tag{6}$$

unde M_t este momentul total al forțelor ce acționează asupra sistemului mobil, în raport cu punctul O.

Ținînd seamă de relațiile (6) și (2), se obține sistemul de ecuații diferențiale:

$$J_2\frac{d^2y}{dt^2} - J_1\omega\frac{dx}{dt} + (l_1P - Kl^2)y = me\omega^2 l_2 l\sin\omega t;$$

$$J_2\frac{d^2x}{dt^2} + J_1\omega\frac{dy}{dt} + (l_1P - Kl^2)x = -me\omega^2 l_2 l\cos\omega t, \tag{7}$$

Proiecția pe axa Oz, neprezentînd interes pentru problema de față, nu a mai fost scrisă. La stabilirea sistemului de ecuații diferențiale (7) s-au luat în considerație și relațiile dintre coordonatele unghiulare β, γ și cele carteziene x, y, z, scrise sub forma:

$$x = l\sin\beta\cos\gamma \approx l\beta;$$

$$y = l\sin\gamma \approx l\gamma; \tag{8}$$

$$z = l\cos\beta\cos\gamma \approx 1,$$

de unde:

$$\beta \approx \frac{x}{l};\ \gamma \approx \frac{y}{l}. \tag{9}$$

2. *Rezolvarea sistemului omogen de ecuații diferențiale*

Din (7) rezultă:

$$J_2\frac{d^2y}{dt^2} - J_1\omega\frac{dx}{dt} + (l_1P - Kl^2)y = 0;$$

$$J_2\frac{d^2x}{dt^2} + J_1\omega\frac{dy}{dt} + (l_1P - Kl^2)x = 0, \tag{10}$$

pentru a cărui rezolvare se aleg soluții sub forma:

$$x_0 = Ae^{\lambda t};$$

$$y_0 = Be^{\lambda t}; \tag{11}$$

După efectuarea calculelor și neglijînd soluția banală $e^{\lambda t} = 0$ se obține sistemul:

$$-J_1\omega\lambda A + (J_2\lambda^2 + l_1P - Kl^2)B = 0;$$

$$(J_2\lambda^2 + l_1P - Kl^2)A + J_1\omega\lambda B = 0. \tag{12}$$

Punînd condiția:

$$\begin{vmatrix} -J_1\omega\lambda & J_2\lambda^2 + l_1P - Kl^2 \\ J_2\lambda^2 + l_1P - Kl^2 & J_1\omega\lambda \end{vmatrix} = 0, \tag{13}$$

rezultă:

$$\lambda_{1,2} = \frac{-J_1\omega \pm \sqrt{J_1^2\omega^2 + 4J_2(l_1P - Kl^2)}}{2J_2}\,i;$$

$$\lambda_{3,4} = \frac{J_1\omega \pm \sqrt{J_1^2\omega^2 + 4J_2(l_1P - Kl^2)}}{2J_2}\,i, \tag{14}$$

unde $i = \sqrt{-1}$.

a. *Stabilitatea mișcării*

Mișcarea este stabilă în cazul în care $J_1^2\omega^2 + 4J_2(l_1P - Kl^2) \geqslant 0$ [5]. Cu condițiile inițiale:

$$t = 0;\ x_0 = y_0 = a_0;$$

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{dy_0}{dt} = 0, \tag{15}$$

soluțiile sistemului (10) se găsesc sub forma (în real):

$$x_0 = \frac{\sqrt{2}a_0}{p' + p''}\left[p'\sin\left(\frac{\pi}{4} - p''t\right) + p''\cos\left(\frac{\pi}{4} - p't\right)\right];$$

$$y_0 = \frac{\sqrt{2}a_0}{p' + p''}\left[p'\cos\left(\frac{\pi}{4} - p''t\right) + p''\sin\left(\frac{\pi}{4} - p't\right)\right], \tag{16}$$

de unde rezultă traiectoria unui punct L' de pe arborele condus al ciurului:

$$x_0^2 + y_0^2 = 2\left(\frac{a_0}{p' + p''}\right)^2 [p'^2 + p''^2 + 2p'p''\cos(p' + p'')t]. \tag{17}$$

Pentru cazul $J_1^2\omega^2 + 4J_2(l_1P - Kl^2) > 0$ și $l_1P - Kl^2 > 0$ pulsațiile p' și p'' au expresiile de calcul:

$$p' = -i\lambda_3;$$

$$p'' = -i\lambda_1, \tag{18}$$

menționîndu-se că amîndouă sînt pozitive și că $p'' < p'$ [2].

Pentru exemplificarea relațiilor obținute se consideră caracteristicile ciurului din [6], pentru care: $P = 13{,}5$ daN; $K = 0{,}45$ daN/cm; $J_1 = 5{,}1$ da·N·cm·s^2; $J_2 = 44{,}15$ da·N·cm·s^2; $l_1 = 168$ mm; $l_2 = 177$ mm; $\omega = 31{,}4$ s^{-1}.

Cu aceste date rezultă: $l_1P - Kl^2 = 86$ daNcm > 0; $p' = 4$ s^{-1}; $p'' = 0{,}51$ s^{-1} ($p' > p''$).

În această situație, considerînd $a_0 = 1$ cm, ecuația (17) devine:

$$x_0^2 + y_0^2 = 7{,}2 + 1{,}8 \cos 4{,}51\ t. \tag{19}$$

Mișcarea sistemului vibrator, cu condiția $l_1P - Kl^2 < 0$, este stabilă și în cazul în care $J_1^2\,\omega^2 + 4\,J_2\,(l_1P - Kl^2) = 0$. Din această ultimă egalitate rezultă viteza unghiulară $\omega = \omega_0 = \frac{2}{J_1}\sqrt{J_2\,(Kl^2 - l_1P)}$ și o singură pulsație proprie:

$$p_0' = \frac{J_1\omega_0}{2J_2} = \sqrt{\frac{Kl^2 - l_1P}{J_2}}. \tag{20}$$

b. *Instabilitatea mișcării*

Condiția de inexistență a oscilațiilor armonice [5]:

$$J_1^2\omega^2 + 4J_2\,(l_1P - Kl^2) < 0 \tag{21}$$

este îndeplinită atunci cînd $l_1P - Kl^2 < 0$ și $\omega < \omega_0$.

Admițîndu-se pentru sistemul de ecuații diferențiale (10) soluții sub forma (11) și avînd în vedere condiția (21) se obține:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \pm a - ib; \\ \lambda_{3,4} &= \pm a + ib, \end{aligned} \tag{22}$$

unde:

$$a = \frac{\sqrt{-J_1^2\omega^2 + 4J_2(Kl^2 - l_1P)}}{2J_2}; \qquad b = \frac{J_1\omega}{2J_2}. \tag{23}$$

Cu luarea în considerație a condițiilor inițiale (15), soluția generală a ecuațiilor care descriu vibrațiile libere ale sistemului mobil al ciurului se prezintă sub forma [5]:

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{a_0}{\cos\varphi}\,e^{at}\cos(bt + \varphi); \\ y_0 &= a_0 e^{-at}\cos bt, \end{aligned} \tag{24}$$

unde defazajul φ are expresia:

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg}\frac{a}{b}. \tag{25}$$

Se poate observa ușor că oscilația de-a lungul axei Ox este neamortizată, pe cînd cea de-a lungul axei Oy este o oscilație amortizată. Mișcarea punctului L' (fig. 2) este astfel o mișcare instabilă.

Reluîndu-se caracteristicile ciurului din [6], însă pentru care acum $K = 2{,}25$ daN/cm, se obține: $l_1P - Kl^2 = -480$ daNcm < 0; $\omega_0 = 56{,}9$ s^{-1} ($\omega < \omega_0$); $a = 2{,}76$ s^{-1}; $b = 1{,}81$ s^{-1}.

În această situație, ecuațiile (24) devin ($a_0 = 1$ cm):

$$\begin{aligned} x_0 &= 21{,}3\ e^{2{,}76t}\cos(1{,}81\ t + 1{,}525); \\ y_0 &= e^{-2{,}76t}\cos 1{,}81\ t. \end{aligned} \tag{26}$$

3. *Rezolvarea sistemului neomogen de ecuații diferențiale*

Soluțiile particulare ale sistemului neomogen (7) se aleg sub forma:

$$\begin{aligned} x_p &= A\sin\omega t + B\cos\omega t; \\ y_p &= C\sin\omega t + D\cos\omega t. \end{aligned} \tag{27}$$

Înlocuind derivatele de ordinul 1 și 2 ale deplasărilor x_p și y_p din (27) în (7) se obține:

$$A = D = 0; \tag{28,a}$$

$$B = -C = \frac{me\omega^2 l_2 l}{(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1P - Kl^2)}, \tag{28,b}$$

de unde rezultă soluțiile particulare:

$$\begin{aligned} x_p &= \frac{me\ \omega^2 l_2 l}{(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1P - Kl^2)}\cos\omega t; \\ y_p &= -\frac{me\ \omega^2 l_2 l}{(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1P - Kl^2)}\sin\omega t, \end{aligned} \tag{29}$$

sau:

$$x_p^2 + y_p^2 = \left[\frac{me\ \omega^2 l_2 l}{(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1P - Kl^2)}\right]^2, \tag{30}$$

ca traiectorie a unui punct L' de pe arborele condus al ciurului. Suprafața conică după care se rotește arborele condus al ciurului are semiunghiul la vîrf (9):

$$\gamma \approx \frac{me\omega^2 l_2}{(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1P - Kl^2)}. \tag{31}$$

Avîndu-se în vedere expresiile soluțiilor particulare (27) și condiția (28, a), sistemul de ecuații diferențiale (7) devine:

$$\begin{aligned} J_1\omega^2 B + (l_1P - Kl^2 - J_2\omega^2)C &= me\ \omega^2 l_2 l; \\ (l_1P - Kl^2 - J_2\ \omega^2)B + J_1\ \omega^2 C &= -me\omega^2 l_2 l. \end{aligned} \tag{32}$$

Vitezele unghiulare de rezonanță se determină punînd condiția că determinantul sistemului (32), în care B și C se consideră necunoscute, este egal cu zero. Această condiție este echivalentă cu:

$$\begin{aligned} &(J_1 + J_2)\omega^2 - (l_1\ P - Kl^2) = 0; \\ &(J_1 - J_2)\omega^2 + (l_1P - Kl^2) = 0. \end{aligned} \tag{33}$$

Se obține:

$$\omega_{cr,1}^2 = \frac{l_1P - Kl^2}{J_1 + J_2}; \tag{34}$$

$$\omega_{cr,2}^2 = -\frac{l_1P - Kl^2}{J_1 - J_2}. \tag{35}$$

Pot exista următoarele cazuri:

1) $J_1 > J_2$ și $l_1P - Kl^2 < 0$. Prima ecuație a sistemului (33) dă rădăcini imaginare, a doua ecuație dînd viteza unghiulară critică:

$$\omega_{cr,a} = \sqrt{\frac{Kl^2 - l_1P}{J_1 - J_2}}. \tag{36}$$

Dacă se înlocuiește această expresie a vitezei unghiulare critice în egalitățile (28, b), se obțin valori finite

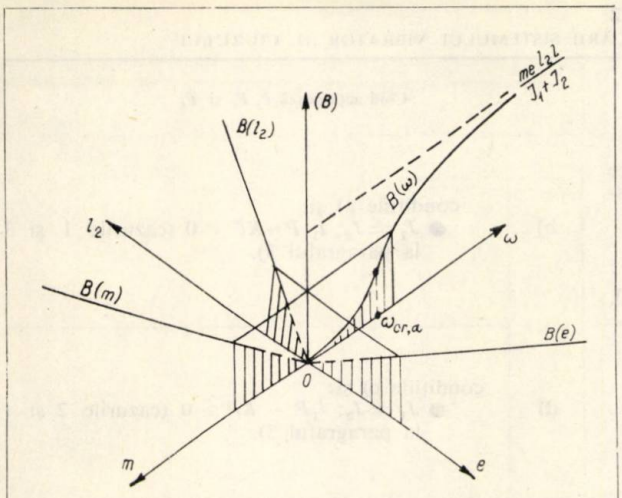


Fig. 3. Variația (calitativă) a amplitudinii oscilațiilor arborelui condus al mașinii în funcție de mărimile m, e, l_2 și ω, în cazul rezonanței aparente.

pentru amplitudinile oscilațiilor x_p și y_p. Viteza unghiulară determinată cu ajutorul relației (36) aparține unei rezonanțe aparente (fig. 3).

2) $J_1 > J_2$ și $l_1P—Kl^2 > 0$. A doua ecuație a sistemului (33) dă rădăcini imaginare, prima ecuație dînd viteza unghiulară critică de rezonanță:

$$\omega_{cr} = \sqrt{\frac{l_1P - Kl^2}{J_1 + J_2}} \cdot \tag{37}$$

Pentru această valoare a vitezei unghiulare se obțin valori infinite pentru amplitudinile B și C (fig. 4).

3) $J_1 < J_2$ și $l_1P—Kl^2 < 0$. Ambele ecuații ale sistemului (33) dau rădăcini imaginare, neexistînd pericolul apariției fenomenului de rezonanță propriu-zisă.

4) $J_1 < J_2$ și $l_1P—Kl^2 > 0$. A doua ecuație a sistemului (33) dă valoarea vitezei unghiulare critice a rezonanței aparente, prima ecuație dînd valoarea vitezei unghiulare critice a rezonanței propriu-zise.

În figurile 3 și 4 este reprezentată (calitativ) variația razei cercului după care se mișcă punctul L', în funcție de parametrii menționați la începutul lucrării.

Soluția generală a sistemului neomogen de ecuații diferențiale ale mișcării (7) se prezintă sub forma:

$$\begin{aligned} x &= x_0 + x_p; \\ y &= y_0 + y_p, \end{aligned} \tag{38}$$

corespunzînd unei dezechilibrări a_0 a sistemului vibrator. În cazul în care $a_0 = 0$ rezultă:

$$x = x_p;\ y = y_p. \tag{39}$$

Concluzii

A fost analizată funcționarea sistemului vibrator al unui ciur cu ruliu, cînd asupra acestuia acționează greutatea proprie, forța din reazemul elastic și forța de inerție a masei de excitație. Avînd în vedere caracteristicile geometrice și funcționale ale ciurului, a cărui schemă este redată în figura 1, se determină condițiile de stabilitate sau instabilitate a mișcării sistemului vibrator, așa cum se prezintă în tabelul 2.

Condițiile prezentate permit o studiere exactă a funcționării ciurului și determinarea parametrilor constructivi și de regim și corelarea lor astfel încît să fie asigurată o funcționare în regim stabil a sistemului vibrator. Instabilitatea mișcării sistemului vibrator se caracterizează prin mărirea, în timp a unghiului dintre axa arborelui condus OC și axa Oz, urmată de avarierea mașinii.

Excentricitatea suplimentară a sistemului vibrator, față de cea imprimată de prezența masei excentrice, poate apărea datorită mai multor cauze, printre care echilibrarea dinamică necorespunzătoare, alimentarea excentrică cu material pe sită etc. Chiar o alimentare uniformă cu material pe sită, dar variabilă în timp, poate produce o mișcare instabilă a sistemului vibrator, atunci cînd condițiile stabilității mișcării sînt îndeplinite la limită.

Notații

m	— masa excentrică ce scoate sistemul vibrator din poziția de echilibru;
e	— excentricitatea masei de excitație m față de axa arborelui condus al mașinii;
l	— distanța de la lagărul L la punctul fix O;
l_1	— distanța de la centrul de greutate al sistemului mobil la punctul fix O;
l_2	— distanța de la zona de fixare a masei m de arborele condus al mașinii la punctul fix O;
ω	— viteza unghiulară a arborelui condus, considerată constantă (regim staționar);
$\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$	— versorii axelor Ox, Oy, Oz ale triedrului fix $Oxyz$;
$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$	— versorii axelor OA, OB, OC ale triedrului mobil $OABC$;
γ	— unghiul dintre axa OC și proiecția sa în planul xOz (fig. 2), a cărui mărime variază în timpul funcționării; sensul pozitiv este indicat în figura 2;
β	— unghiul dintre axa Oz și proiecția OC', a cărui mărime variază în timpul funcționării; sensul pozitiv este indicat în figura 2;
P	— greutatea sistemului mobil, aplicată în punctul G;

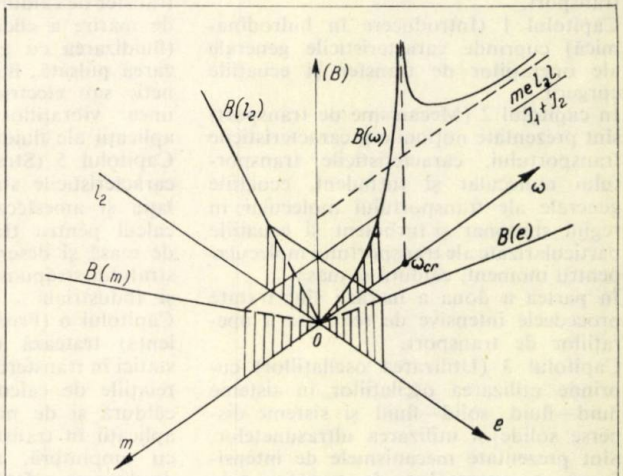


Fig. 4. Variația (calitativă) a amplitudinii oscilațiilor arborelui condus al mașinii în funcție de mărimile m, e, l_2 și ω, în cazul rezonanței propriu-zise.

Tabelul 2

CONDIȚIILE STABILITĂȚII ȘI INSTABILITĂȚII MIȘCĂRII SISTEMULUI VIBRATOR AL CIURULUI

		Cînd acționează P și F_e		Cînd acționează P, F_e și F_i
Stabilitatea mișcării	a)	● $J_1^2\omega^2 + 4J_2\,(l_1P - Kl^2) > 0$, pentru orice valoare a lui ω dacă $l_1 P - Kl^2 > 0$, respectiv $\omega > \omega_0 = \frac{2}{J_1}\sqrt{J_2\,(Kl^2 - l_1P)}$, dacă $l_1P - Kl^2 < 0$. ● $J_1^2\omega^2 + 4J_2\,(l_1P - Kl^2) = 0$; $l_1P - Kl^2 < 0$.	b)	condițiile a) și: ● $J_1 \neq J_2$; $l_1 P - Kl^2 < 0$ (cazurile 1 și 3 la paragraful 3).
Instabilitatea mișcării	c)	● $J_1^2\,\omega^2 + 4j_2\,(l_1P - Kl^2) < 0$ cînd $l_1P - Kl^2 < 0$ și $\omega < \omega_0$.	d)	condițiile c) și: ● $J_1 \neq J_2$; $l_1P - Kl^2 > 0$ (cazurile 2 și 4 la paragraful 3).

F_e — forța elastică care acționează asupra lagărului L, considerată constantă după orice direcție din planul orizontal [2];
F_i — forța de inerție a masei m;
F_o — reacțiunea din reazemul O;
K — constanta elastică din planul orizontal [3];
M_p — momentul greutății sistemului mobil față de reazemul O;
M_{Fe} — momentul forței elastice față de reazemul O;
M_{Fi} — momentul forței de inerție față de reazemul O;
J_1, J_2 — momentele de inerție ale sistemului mobil în raport cu axa OC, respectiv OA și OB;
M_c — momentul cinetic în raport cu punctul fix O;
M_{cx}, M_{cy}, M_{cz} — proiecțiile momentului cinetic în raport cu axele triedrului fix $Oxyz$;
M_t — momentul total al forțelor ce acționează asupra sistemului mobil în raport cu punctul fix O.

Bibliografie

1. Schmidt, P., Taumelsiebmaschinen, Aufbereitungstechnik, 7, nr. 5, 1966, p. 265.
2. Iatan, R., Renert, M., Contribuții la studiul dinamicii ciururilor cu ruliu (I), Buletinul I.P.B., XXXIII, nr. 6, 1971, p. 79.
3. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, 2, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 383.
4. Stoenescu, Al., Silaș, Gh., Mecanică tehnică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1963, p. 292—301, p. 418—420.
5. Iatan, R., Contribuții la studiul dinamicii ciururilor cu ruliu (II), Buletinul I.P.B., XXXIV, 1972, nr. 2, p. 85
6. Iatan, R., Ciur cu ruliu, proiect de diplomă, I.P.B., 1969.

* * *

recenzie

OCTAVIAN FLOAREA și GHEORGHIȚA JINESCU: **Procedee intensive în operațiile unitare de transfer,** Editura tehnică, București, 1975, 278 pagini, din seria „Inginerie chimică".

Cartea tratează progresele realizate în domeniul intensificării transferului de masă și de căldură.

În prima parte a lucrării, sînt prezentate procesele fundamentale în operațiile de transport.

Capitolul 1 (Introducere în hidrodinamică) cuprinde caracteristicile generale ale operațiilor de transfer și ecuațiile curgerii.

În capitolul 2 (Mecanisme de transport) sînt prezentate noțiunile și caracteristicile transportului, caracteristicile transportului molecular și turbulent, ecuațiile generale ale transportului molecular în regim staționar și turbulent și ecuațiile particularizate ale transportului molecular pentru moment, căldură și masă.

În partea a doua a lucrării sînt tratate procedeele intensive de realizare a operațiilor de transport.

Capitolul 3 (Utilizarea oscilațiilor) cuprinde utilizarea oscilațiilor în sisteme fluid—fluid, solid—fluid și sisteme disperse solide și utilizarea ultrasunetelor. Sînt prezentate mecanismele de intensificare a operațiilor de transfer prin aplicarea oscilațiilor, considerații teoretice asupra efectului oscilațiilor în operațiile de transfer, relații de calcul pentru transferul de căldură și de masă și aplicațiile oscilațiilor în operațiile de transfer (coloane cu film lichid, aparate cu dispersarea fazelor, aparate cu dispozitive interne vibrate etc.).

Capitolul 4 (Fluidizarea) tratează structura stratului fluidizat, modelele de amestecare a fazelor, parametrii hidrodinamici și factorii care influențează stratul fluidizat. Capitolul cuprinde de asemenea, intensificarea operațiilor de transfer de căldură și de masă, procedeele de mărire a eficienței stratului fluidizat (fluidizarea cu gaze la presiune, fluidizarea pulsată, fluidizarea cu cîmp magnetic sau electric, fluidizarea sub acțiunea vibrațiilor etc.) și exemple de aplicații ale fluidizării în industrie.

Capitolul 5 (Stratul străpuns) cuprinde caracteristicile stratului străpuns, circulația și amestecarea fazelor, relații de calcul pentru transferul de căldură și de masă și descrierea unor aplicații ale stratului străpuns la scară experimentală și industrială.

Capitolul 6 (Promotori statici de turbulență) tratează utilizarea promotorilor statici în transferul de căldură și de masă, relațiile de calcul pentru transferul de căldură și de masă și descrierea unor aplicații în transferul de masă (coloane cu umplutură, aparate cu dispozitive de divizare a fazelor) și în transferul de căldură (dispozitive statice pentru crearea turbulenței în conducte etc.).

Capitolul 7 (Efectul fenomenelor superficiale asupra operațiilor de transfer) prezintă hidrodinamica interfețelor de contact, intensificarea transferului de masă prin efectul Marangoni și influența substanțelor tensioactive asupra transferului de masă.

În ansamblu cartea reprezintă o sinteză la zi a lucrărilor publicate, în țară și în străinătate, în legătură cu intensificarea operațiilor de transfer de căldură și de masă.

Tema cărții este de actualitate, ținînd seama de preocupările existente pentru proiectarea de utilaje cu performanțe superioare care să asigure o eficiență ridicată a instalațiilor chimice.

Modul de tratare a problemelor după schema: descrierea mecanismului-relații de calcul-aplicații în operațiile de transfer, asigură o înțelegere ușoară a acestora și imprimă cărții un caracter aplicativ. Expunerea este sintetică, dar suficient de clară iar numărul mare de reprezentări grafice ale variației diferiților parametrii și de scheme de utilaje și instalații, face ca lucrarea să fie acesibilă unui cerc larg de cititori interesați în progresele ingineriei chimice.

Tratînd deopotrivă analiza fenomenelor cît și modul de aplicare la scară industrială a acestora, cartea este utilă atît cercetătorilor, proiectanților și studenților cît și personalului tehnic din exploatare. Prefața cărții semnată de academician Emilian Bratu este o garanție în plus asupra calității și utilității lucrării.

L. BADEA

OCTAVIAN RADOVICI
MIHAI V. POPA

Inhibitor de coroziune pentru prevenirea fracturării unor oţeluri de înaltă rezistenţă mecanică

D.C. 620.197.3/41

The influence of the ACOR-42 inhibitor on the fracturing of some steels of high mechanical resistance in hydrochloric acid at temperatures of up to 100 °C has been studied. The experimental results show a good fracturing behaviour of the steels studied in acid applications.

Fisurarea prin hidrogen a diferitelor aliaje este un fenomen des întîlnit în diverse ramuri industriale, printre care şi în acelea a industriei extractive de ţiţei, în care în timpul proceselor de acidizare a sondelor, tuburile de foraj se deteriorează [1].

Studiile efectuate pînă în prezent [2—4, 8—12] arată că factorul care controlează creşterea fisurii este absorbţia hidrogenului atomic în metal, urmată de fracturarea fragilă — caracteristica fisurării prin hidrogen.

Deoarece factorul de proporţionalitate a hidrogenului dizolvat în metal în raport cu hidrogenul total produs se modifică atunci cînd în mediu se adaugă un inhibitor, au fost efectuate încercări de coroziune fisurantă sub tensiune, în mediu de acid clorhidric cu adaos de diverşi inhibitori, pe oţeluri de înaltă rezistenţă mecanică [5, 6]. Încercările au dus la bune rezultate în cazul unui oţel tip N-80, la temperaturi de pînă la 100 °C, şi al altor oţeluri cu rezistenţă la rupere ridicată (J-55 şi P-105), dacă deformarea s-a menţinut sub 100%.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele experimentale privind comportarea la coroziune fisurantă sub tensiune, în mediu de acid clorhidric, în prezenţa şi în absenţa unui inhibitor, a unor oţeluri de înaltă rezistenţă mecanică.

Partea experimentală

Pentru experimentări s-au folosit oţeluri tip J-55, C-75 şi N-80, a căror compoziţie chimică este redată în tabelul 1.

Determinările s-au efectuat la valori ale tensiunii mecanice de 70% din rezistenţa la rupere (σ_r) a oţelurilor, conform tabelului 2, pe probe a căror dimensiune este redată în figura 1.

Tabelul 2

VALORILE DE TENSIUNE MECANICĂ APLICATE PROBELOR DE OŢEL

Oţel	σ_r, kgf/mm²	σ, kgf/mm²	% σ_r,
J-55	60,50	42,46	70,18
C-75	75,00	52,65	70,20
N-80	76,10	53,82	70,70

Încercările de coroziune fisurantă sub tensiune s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară, prezentată în figura 2. Tensionarea probelor s-a efectuat pe aparate tip Unisteel — Distington.

Înaintea fiecărei determinări, probele au fost polizate mecanic, degresate în benzen şi spălate cu acetonă. Soluţiile au fost preparate cu reactivi p.a. şi cu apă dublu distilată, efectuîndu-se încercări la temperaturile de 25, 50, 75 şi 90°C ± 1°C.

Rezultate şi discuţii

Au fost efectuate determinări ale variaţiei timpului de fracturare cu temperatura a probelor de oţel

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A OŢELURILOR

Oţel	Compoziţie chimică, %								Structură
	C	Si	Mn	S	P	Mo	Cr	V	
J-55	0,42	0,37	1,07	0,019	0,029	0,01	0,13	urme	perlită + ferită
C-75	0,37	0,29	1,48	0,016	0,014	0,07	0,14	urme	troastită
N-80	0,33	0,29	1,34	0,013	0,011	0,05	0,16	urme	sorbită

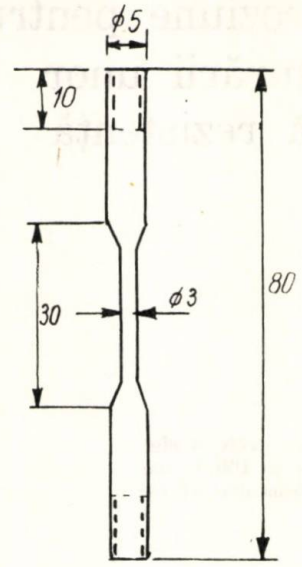


Fig. 1. Forma şi dimensiunea probelor.

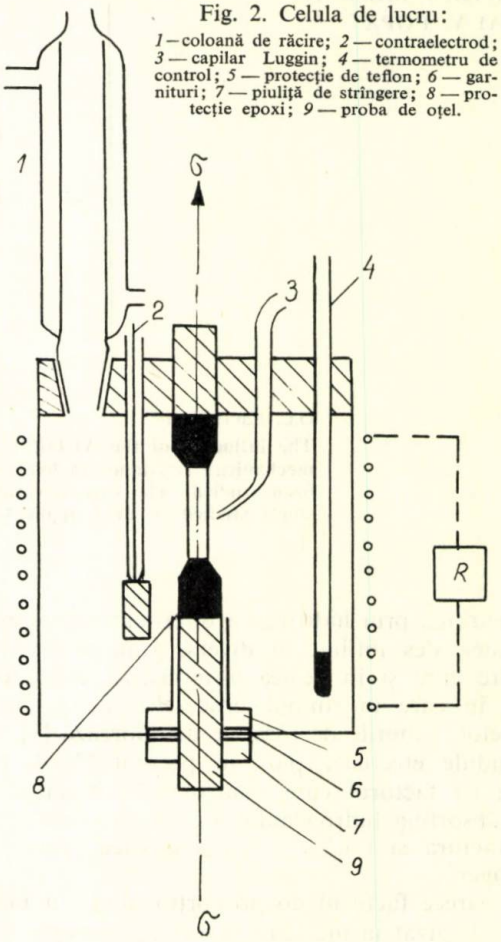


Fig. 2. Celula de lucru:
1 — coloană de răcire; *2* — contraelectrod; *3* — capilar Luggin; *4* — termometru de control; *5* — protecţie de teflon; *6* — garnituri; *7* — piuliţă de strîngere; *8* — protecţie epoxi; *9* — proba de oţel.

J-55, C-75 şi N-80, în mediul de HCl 5, 15 şi 28%, în prezenţă de inhibitor ACOR-42 (0,3%). Variaţia timpului de fracturare este reprezentată în figurile 3, 4 şi 5 pentru oţelurile J-55, C-75, şi, respectiv, N-80. Valorile timpilor de fracturare sînt date în tabelul 3.

Din compararea valorilor timpului de fracturare dat în tabelul 3, cu rezultatele obţinute în absenţa inhibitorului [7], se poate trage concluzia că inhibitorul ACOR-42 duce la o creştere a timpului de fracturare la toate cele trei oţeluri încercate. Aceste date au permis să se calculeze de cîte ori creşte timpul de fracturare a oţelurilor în prezenţa inhibitorului, comparativ cu timpul de fracturare în absenţa acestuia, aşa cum se poate vedea din tabelul 4.

Rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că inhibitorul ACOR-42 inhibă reacţia de degajare a hidrogenului şi, implicit, pătrunderea sa în reţeaua metalică, prin formarea unui film continuu şi hidrofob pe suprafaţa metalică.

procesul este invers, adică creşterea rezistenţei mecanice la rupere a oţelului (J-55 C-75 N-80) duce la o creştere a timpului de fracturare, la toate temperaturile. Această comportare arată că atacul superficial al HCl 5 şi 15%, în prezenţa inhibitorului ACOR-42, este mai puternic la probele de oţel cu o rezistenţă mecanică mai mică. Adică, filmul de inhibitor de pe suprafaţa metalică este mai repede distrus de

Tabelul 3

VARIAŢIA TIMPULUI DE FRACTURARE CU TEMPERATURA

	Timp de fracturare, h, $\sigma = 70\%\ \sigma r$											
HCl + 0,3% ACOR-42	5%				15%				28%			
oţel / t°C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	680,00	151,50	33,05	11,85	380,50	106,50	23,40	8,70	40,50	8,70	1,75	0,85
C-75	765,75	160,05	37,40	16,0	530,00	116,00	26,75	12,00	33,70	7,95	1,62	0,70
N-80	1100,0	267,10	58,50	27,5	850,00	190,50	50,40	21,40	24,00	5,17	1,40	0,55

Din tabelul 4 se mai poate observa că raportul t_f^i / t_f^0 creşte cu temperatura şi cu mărirea rezistenţei la rupere a oţelurilor, în toate soluţiile de HCl folosite.

Din tabelul 3 reiese că în soluţie de HCl 28%, la fel ca şi în absenţa inhibitorului [7], timpul de fracturare scade cu creşterea rezistenţei la rupere a oţelului. În soluţie de HCl 5 şi 15%, în prezenţa inhibitorului, mediu pe probele de oţel cu o rezistenţă mecanică mai mică.

Rolul temperaturii, atît în soluţiile de HCl 5 şi 15%, şi în cele de HCl 28%, în prezenţa inhibitorului, este acelaşi ca în absenţa acestuia, adică creşterea temperaturii duce la micşorarea timpului de fracturare (tabelul 3).

Tabelul 4

VARIAȚIA RAPORTULUI t_f^i / t_f^0 ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ȘI DE TEMPERATURA ACIDULUI CLORHIDRIC

HCl	5%				15%				28%			
oțel / t°C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	3,69	5,39	6,45	4,27	7,02	7,55	8,50	8,28	3,43	3,99	4,16	3,40
C-75	5,39	6,81	8,04	10,00	20,54	23,67	22,29	21,80	4,06	4,07	4,62	3,50
N-80	9,98	14,83	18,00	18,33	47,22	61,45	77,53	85,60	4,61	4,23	4,66	4,23

Notă: t_f^i — timp de fracturare în % HCl + 0,3% ACOR-42; t_f^0 — timp de de fracturare în % HCl

Au fost trasate reprezentările timp de fracturare funcție de $1/T$, din care s-au calculat și energiile de activare ale procesului de coroziune. Aceste grafice sînt prezentate în figurile 3, 4 și 5 pentru oțelurile J-55, C-75 și, respectiv, N-80, în mediul de HCl 5, 15 și 28%, în prezența inhibitorului ACOR-42.

Calculul energiei de activare s-a făcut pe baza relației [7]:

$$E = 4{,}576 \operatorname{tg} \alpha \ (\text{cal/mol} \cdot)$$

unde:

$\operatorname{tg} \alpha$ — reprezintă panta funcției $t_f = f(1/T)$;

t_f — timpul de fracturare.

Valorile energiilor de activare calculate pe baza acestei relații sînt reprezentate în tabelul 5. După cum se observă, inhibitorul ACOR-42 (constituit din substanțe organice cu greutate moleculară mare și grupe polare cu azot) face parte din categoria inhibitorilor a căror acțiune este caracterizată printr-o mai scăzută valoare absolută a coeficientului de temperatură, ceea ce prezintă interes practic cînd se cere o reducere a vitezei de coroziune la temperaturi ridicate.

Aceste tipuri de inhibitori, la fel ca și catalizatorii care nu schimbă coeficientul de temperatură al reacției, sînt puternic menținuți la suprafața metalică. Se presupune că ei sînt legați superficial prin forțe de adsorbție specifică și, în unele cazuri, prin chemosorbție.

Tabelul 5

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE A PROCESULUI DE COROZIUNE

Energia de activare, kcal/mol			
Mediu	% HCl + 0,3% ACOR-42		
oțel / %HCl	5	15	28
J-55	20,317	19,786	19,265
C-75	20,916	20,317	18,761
N-80	21,530	20,916	18,304

Acțiunea unui astfel de inhibitor pare anormală, întrucît el scade atît viteza de reacție (în cazul de față mărește timpul de fracturare), cît și valoarea energiei de activare. Scăderea energiei de activare

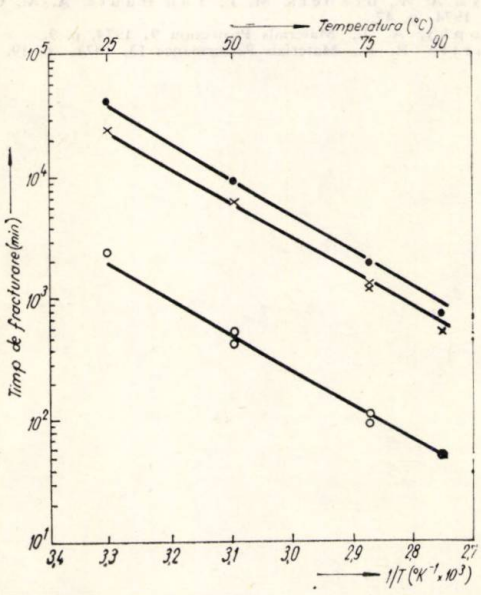


Fig. 3. Variația timp de fracturare — temperatură, pentru oțel J—55:
● —HCl 5%+0,3% ACOR-42; × —HCl 15% +0,3% ACOR-42; O —HCl 28% + 0,3% ACOR-42.

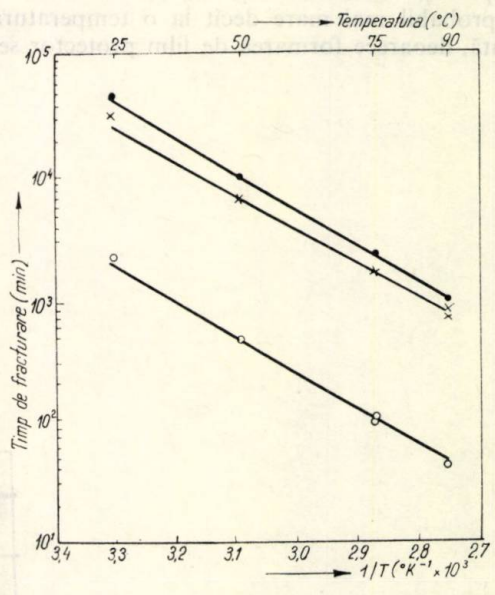


Fig. 4. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel C—75:
● —HCl 5% + 0,3% ACOR-42; × —HCl 15% + 0,3% ACOR-42; O —HCl 28% + 0,3% ACOR-42.

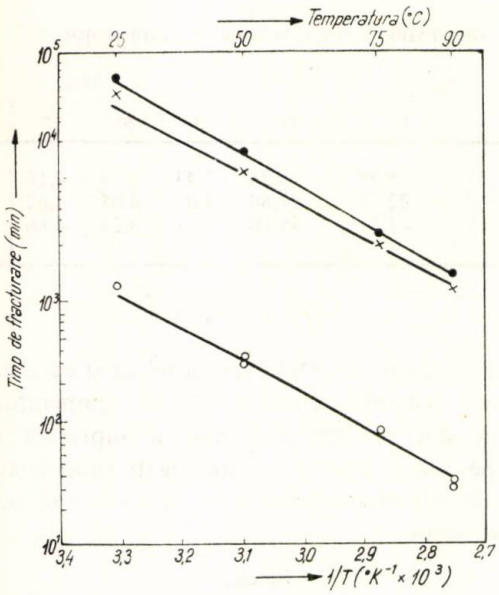


Fig. 5. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel N—80;
• —HCl 5% + 0,3% ACOR-42; × —HCl 15% + 0,3% ACOR-42; O —HCl 28% + 0,3% ACOR-42.

este legată probabil de creșterea suprafeței metalice acoperită cu molecule de inhibitor, odată cu creșterea temperaturii.

Se poate presupune că în astfel de cazuri este posibilă și adsorbția pe metal a produșilor rezultați în reacția dintre inhibitor și sarea metalică formată în mediul acid. În consecință, inhibitorul contribuie la formarea unui film de reacție și ca rezultat al acestuia reacția dintre metal și acid poate avea loc numai prin difuziunea anionilor acidului prin porii fini ai stratului protector care s-a format. La temperaturi mai ridicate, cantitatea de substanță care trece la suprafața metalică acoperită cu filmul de reacție este probabil mai mare decît la o temperatură mai scăzută, deoarece formarea de film protector se produce mai rapid decît dizolvarea lui. Pe de altă parte, tot din tabelul 5 se observă că energiile de activare în soluțiile de HCl 5% + 0,3% ACOR-42 și HCl 15% + 0,3% ACOR-42 sînt mai ridicate pentru oțelurile a căror rezistență la rupere este mai mare Aceasta explică valorile mai scăzute, obținute experimental, ale timpilor de fracturare în mediu de HCl 5% + 0,3% ACOR-42 și HCl 15% + 0,3% ACOR-42 ale oțelului J-55, mai slab rezistent mecanic față de oțelurile C-75 și N-80, mai înalt rezistente mecanic.

Concluzii

Pe baza rezultatelor experimentale privind inhibiția procesului de fracturare a oțelurilor J-55, C-75 și N-80 în mediu de HCl 5, 15 și 28%, în prezența inhibitorului ACOR-42, se pot trage următoarele concluzii:

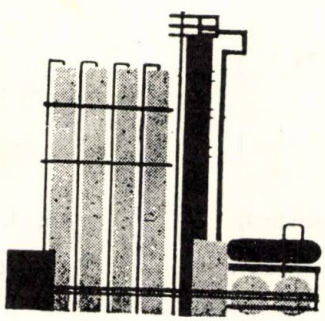
— inhibitorul ACOR-42, în mediu de acid clorhidric, mărește timpul de fracturare a probelor de oțel încercate, la toate temperaturile;

— mărirea timpului de fracturare în prezența inhibitorului crește cu temperatura și cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor atît în HCl 5 și 15% cît și 28%;

— inhibitorul ACOR-42 face parte din categoria inhibitorilor a căror eficacitate crește cu temperatura mediului, datorită formării unui film de reacție la suprafața metalică, micșorînd atît viteza de reacție, cît și valoarea energiei de activare a procesului de coroziune.

Bibliografie

1. Coulter, A. W., Claiborne, T. S., Materials Protection 7, 1968, p. 23.
2. Bhatt, H. J., Phelps, E. H., Corrosion **17**, 1961, p. 430.
3. Uhlig, H. H., Metal Progress 57, 1960, p. 486.
4. Phelps, E. H., Mears, R. B., 1st Intern. Çongress Metalic Corrosion, Butterworths, London 1961, p. 319.
5. Simpson, J. P., Barbee, R. D., Materials Protection **6** 1966, p. 32.
6. Mc. Dougall, L. A., Materials Protection **8**, nr. **8**, 1969, p. 31.
7. Radovici, O., Popa, M. V., Revista de Chimie, **26**, nr. 8, 1975, p. 672.
8. Haney, E. G., Fugassi, P. Christner D. B., Corrosion **28**, 1972, p. 17.
9. Chen, C. M., Kirkpatrick, H. B., Corrosion **30**, 1974, p. 218.
10. Seys, A. A., Brabers, M. J., Yan Haute, A. A., Corrosion **30**, 1974, p. 47.
11. Brophy, A. J., Materials Protection **9**, 1974, p. 9.
12. Martin R. L., Materials Performance **13**, 1974, p. 19.



RODICA CORNELIA ZEANA
ALEXANDRU ZEANA

Cercetări privind epurarea biologică a unor ape uzate cu concentrație ridicată de ioni de calciu

D.C. 628.35

The case is studied of used water resulting from the propylenoxide manufacturing technology, strongly impurified from the organic viewpoint and containing high calcium ion concentrations in chlorine form. This is studied from the viewpoint of biological treatability, special attention being paid to some particular aspects associated with calcium presence. Also, in order to determine the extent to which calcium is unfavourable to the unfolding of the biological treatment process and the extent to which the quality of the organic substratum is involved, some testings have been carried out with used water in which calcium has been replaced with sodium and experiments were also conducted on very easily assimilable substrata impurified with different Ca^{2+} concentrations.
It is attempted to establish some optimum conditions for the development of the biological treatment process and the performances which can be obtained under these conditions in laboratory installations are described.

Ape uzate cu un conţinut foarte mare de ioni de calciu rezultă din procesul tehnologic de fabricare a propilenoxidului, procedeul de obţinere constînd din clorhidrinarea propilenei şi tratarea propilenclorhidrinei rezultate cu lapte de var:

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + HCl$$

$$2\ CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\diagup}{CH-CH_2}} + CaCl_2 + H_2O$$

Prin reacţiile principale se obţine ca produs final propilenoxidul, şi ca produs intermediar propilenclorhidrină. În urma reacţiilor secundare se formează diclorpropan, eter diclordiizopropilic, propilenglicoli şi propionaldehidă, substanţe care împreună cu cele rezultate din reacţiile principale, apar ca impurităţi în apele uzate şi reprezintă partea organică a impurificării. Exprimată în mod uzual, această impurificare reprezintă CCO*: 7—9 g O_2/l, respectiv CBO_5**: 4—5 gO_2/l. Raportul CBO_5/CCO: 0,5—0,6 rezultat, caracterizează apa uzată ca fiind uşor tratabilă biologic, ceea ce este în concordanţă cu totalitatea diferitelor caracteristici de biodegradabilitate ale indivizilor chimici care compun impurificarea organică, considerată ca medie ponderată [1].

Impurificarea anorganică, datorită clorurii de calciu, rezultată ca produs de reacţie şi hidroxidului de calciu, folosit în exces la saponificare, este atît de mare, încît concentraţia ionilor de calciu în apa uzată este de 13—14 g/l, iar cea de ioni de clor de aproximativ 23 g/l. Aceste concentraţii neobişnuite de substanţe anorganice vor ridica în mod evident probleme în cazul epurării biologice, care, desigur, ar fi cel mai potrivit procedeu de epurare pentru aceste ape uzate, avînd în vedere impurificarea lor organică. Problemele ce apar în cazul epurării biologice în prezenţa clorurii de calciu sînt:

1. Condiţii deosebite de salinitate pentru nămolul activ; se ştie că la concentraţii de ioni de clor ce depăşesc 7—8 g/l, performanţele sistemului cu nămol activ se modifică în sens negativ (flocularea este ineficientă, deci se pierd cantităţi importante de solide în efluent în urma fenomenului de plasmoliză determinat de mediul hipertonic, iar activitatea respiratorie a nămolului activ scade). În condiţii de salinitate sub limita menţionată procesul poate decurge normal, cu condiţia ca încărcările organice să fie mici [2]. Bacteriile se pot adapta treptat la presiuni osmotice anormale, în schimb variaţii bruşte de la o presiune osmotică mai ridicată la una mai scăzută implică moartea celulelor tinere [3].

2. Eventualitatea precipitării fosfatului, care se adaugă ca sursă de element biogen (fosfor), cu calciul prezent în apa uzată; este în general recunoscut faptul că rolul fundamental al fosforului în orice reacţie oxidativă biochimică este de a lua parte la transferul de energie implicat [4]. De asemenea, se ştie că prezenţa fosfatului în mediul nămolului activ reprezintă un factor important în intensificarea proliferării celulare şi că există o bună corelaţie între creşterea bacteriană şi consumul de fosfor, fapt ce poate fi explicat prin aceea că conţinut maxim de fosfor apare în bacterii la intrarea în faza exponenţială de creştere [5].

Concentraţia de fosfor necesară în procesul cu nămol activ este calculată ţinîndu-se seama de concentraţia procentuală de fosfor, componentă a

* CCO = consumul chimic de oxigen
** CBO_5 = consumul biochimic de oxigen la 5 zile.

materiei vii, şi de încărcarea organică aplicată nămolului activ, conform unor relaţii cunoscute.

Nămolul activ are o caracteristică ce nu poate fi întîlnită la o cultură bacteriană pură, şi anume: are o mare capacitate de tamponare a cantităţii de fosfor necesar, în sensul că poate avea perioade de exces, timp în care consumă fosfor din mediu peste necesar, şi perioade de carenţă, în care mobilizează fosfaţii stocaţi, continuîndu-şi astfel creşterea [6].

Acest fenomen este corelat cu morfologia şi fiziologia nămolului activ: în interiorul floconului de nămol activ, unde există un micromediu anaerob, celulele lizează eliberînd metaboliţi esenţiali, deci şi ioni de PO_4^{3-}, către lichidul înconjurător. Metaboliţii sînt preluaţi de celulele de pe suprafaţa floconului care astfel pot prolifera, realizînd totodată oxidarea biologică a substratului organic din apa uzată [4].

Folosind trasori radioactivi (P^{32}), s-a evidenţiat mecanismul consumului de fosfor de către celula vie [5]:

soluţie P → P adsorbit → P asimilat → soluţie P

Adsorbţia, ca fenomen fizic, depinde de suprafaţa disponibilă a celulelor; asimilarea, un fenomen biochimic, se petrece în timpul creşterii cu două viteze diferite în funcţie de fază, de lag respectiv de creştere exponenţială; revenirea fosforului în soluţie are loc în faza de moarte, fiind mult mai lentă ca viteza de moarte a bacteriilor.

Ca şi forma solubilă de fosfat, cel precipitat, cum ar fi fosfatul de calciu, se adsoarbe pe flocoanele de nămol activ şi este matabolizat, probabil, cu o viteză mai mică [9]. O serie de bacterii au capacitatea de a solubiliza fosfatul precipitat, eliberînd în micromediu unii acizi organici care acţionează ca agenţi chelatizanţi [7]. Tulpini capabile de solubilizarea fosfatului precipitat, ca cele de Micrococcus, Aeromonas, Pseudomonas, Escherichia sau Bacillus, se găsesc în nămolul activ banal şi cu atît mai mult într-unul adaptat la condiţii specifice [8].

În intervalul de *p*H favorabil desfăşurării procesului cu nămol activ (6,5—8,5) se formează produse de precipitare a fosfatului cu calciul cu solubilităţi diferite în funcţie de valoarea *p*H-ului: în domeniu slab acid predomină ortomonofosfatul de calciu [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$] şi ortodifosfatul de calciu [$Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$]; în zona de *p*H neutru sau slab alcalin precipită fosfatul tricalcic [$Ca_3(PO_4)_2$], iar la *p*H alcalin se formează hidroxiapatita [$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$]. În acelaşi sens produsul de solubilitate al precipitatelor formate descreşte de la 10^{-3} la 10^{-115}, astfel încît concentraţia de fosfat rămasă în soluţie scade pe măsură ce *p*H-ul creşte [10].

Folosind aceste elemente — corelaţia produs de solubilitate, *p*H şi concentraţia ionilor de Ca^{2+} —, în această lucrare, autorii şi-au propus să găsească acele condiţii pentru epurarea biologică a apei uzate luate în considerare, în care influenţa nefavorabilă a impurificării anorganice să fie minimă.

Cercetări experimentale

Metode de experimentare

Respirometria Warburg, una dintre metodele de stabilire a tratabilităţii unei ape uzate, urmăreşte dinamica consumului de oxigen de către populaţia de microorganisme a nămolului activ în prezenţa apei uzate la diluţie convenabilă.

Pentru evidenţierea fenomenului de adaptare a nămolului activ, socotit de importanţă majoră în aceste condiţii speciale impuse de o presiune osmotică anormală, datorită salinităţii ridicate, s-au efectuat experimentări pe nămolul activ înainte şi după adaptare la apa uzată.

În scopul de a elucida în ce măsură calciul este defavorabil bunului mers al epurării biologice şi în ce măsură poate fi implicată calitatea substratului organic, s-au efectuat cîteva variante experimentale:

— mărirea concentraţiei de ioni de Ca^{2+} în apa uzată prin adaos exogen şi comparaţie cu apa uzată dată;

— influenţa unor concentraţii crescînde de ioni de Ca^{2+} asupra metabolizării unui substrat foarte uşor asimilabil;

— substituirea ionilor de Ca^{2+} din apa uzată cu Na^+ în cantităţi echivalente, întrucît într-o altă variantă a procedeului de fabricare a propilenoxidului, în locul laptelui de var se utilizează NaOH, deci ionul impurificator al apei uzate este Na^+[11].

În instalaţiile de laborator cu alimentare continuă, modele ale instalaţiilor industriale de epurare biologică, s-a urmărit eficienţa de epurare exprimată prin îndepărtarea % CCO şi CBO_5, repartiţia calciului între fazele solid—lichid în sistem, dezvoltarea nămolului activ din punct de vedere calitativ şi cantitativ.

Parametrii de funcţionare a instalaţiei au fost astfel aleşi încît să se păstreze un timp de aerare de 8—9 ore în condiţii de încărcare organică a nămolului activ de 0,64—0,77 g CCO/g s.u./zi, respectiv 0,32—0,46 g CBO_5/g s.u./zi, valori uzuale în epurarea biologică cu nămol activ. Aerul insuflat cu un debit de 3,5 l aer/h. l apă a avut rolul de a asigura omogenitatea sistemului cu nămol activ, o concentraţie suficientă de oxigen dizolvat (2—4 mg O_2/l), precum şi eliminarea CO_2 produs al respiraţiei microorganismelor. Recircularea nămolului activ a fost intensă, datorită necesităţii evitării stagnării acestuia tasat în spaţiul redus al decantorului secundar, stagnare care ar favoriza compactarea.

Influentul epurării biologice a fost de aşa manieră preparat, încît să prezinte caracteristici convenabile din punctul de vedere al concentraţiei de ioni de Ca^{2+}, ţinîndu-se seama de rezultatele obţinute la experimentările respirometrice, şi din punctul de vedere al concentraţiei de substanţe organice (CCO influent aproximativ 1 g O_2/l, concentraţie medie de ioni de Ca^{2+} = 1,75 g/l).

În ceea ce priveşte ordinea operaţiilor în prepararea influentului, s-a constatat ca deosebit de important faptul ca reglarea *p*H-ului neutru să se realizeze înainte de adăugarea fosfatului, aceasta pentru a se evita precipitarea hidroxiapatitei în domeniul alcalin, precipitat foarte stabil, care se solubilizează puţin prin acidulare.

De asemenea, s-a găsit că este preferabil să se conducă procesul de epurare biologică la cele mai mici valori ale *p*H-ului în domeniul convenabil, şi anume 6,5—7,5, pentru ca formele de precipitare a PO_4^{3-} cu Ca^{2+} să fie cele cu produs de solubilitate

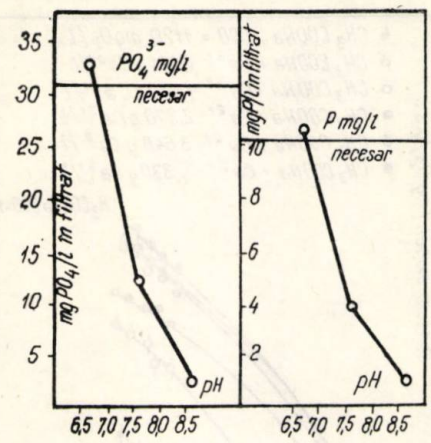


Fig. 1. Scăderea concentrației PO_4^{3-} liber, respectiv P (mg/l), cu creșterea *p*H-ului influentului epurării biologice.

mai mare, pentru a se obține o concentrație cît mai ridicată de fosfat în soluție. Scăderea concentrației PO_4^{3-}, respectiv P (mg/l), cu creșterea *p*H-ului influentului în domeniul 6,5—8,5 este prezentată în figura 1. Se observă deci că pentru cele mai mici valori ale *p*H-lui influentului, concentrația fosforului este apropiată de necesarul de 10 mg/l pentru condițiile de lucru respective (CCO: aprox. 1 g O_2/l).

Tehnici analitice

Controlul funcționării instalației de epurare biologică a fost realizat prin analize standardizate privind: CCO, CBO_5, influentul și efluentul, suspensiile uscate și volatile, indicele volumului de nămol pentru exprimarea caracteristicilor nămolului activ, oxigenul dizolvat [12].

Ionul clorură a fost dozat potrivit metodei argentometrice, iar calciul — prin metoda complexometrică cu EDTA, indicator murexid [12].

Pentru fosfor s-a ales acea metodă de dozare a ionilor PO_4^{3-} prin care se determină toate cele trei forme chimice (ortofosfat, fosfați condensați și fosfați legați organic) în stare dizolvată, deci concentrația de fosfat total filtrabil. Filtrarea s-a realizat prin membrană cu porii de 0,5 μ, iar pentru mineralizare pe cale umedă s-a folosit perhidrol. Metoda se bazează pe reacția cu molibdat de amoniu în prezență de tartrat dublu de potasiu și stibil, cu formarea unui heteropoliacid — acid fosfomolibdenic — care este redus de către acidul ascorbic la albastrul de molibden (determinare colorimetrică λ: 650 nm) [13].

Rezultate și interpretarea lor

Experimentări respirometrice

În cadrul unor experimentări preliminare pe nămol activ neadaptat, s-a demonstrat că apa uzată diluată convenabil este tratabilă biologic, intensitatea consumului de oxigen scăzînd însă odată cu creșterea concentrației de materie organică (CCO), respectiv de ioni de Ca^{2+} (fig. 2). Rolul deosebit al adaptării este evidențiat în figura 3: pentru aceeași concentrație de substanțe organice și ioni de Ca^{2+} respirația nămolului activ adaptat este de aproximativ 2,5 ori mai intensă decît a celui neadaptat, așa cum rezultă din integrarea suprafețelor desemnate.

Variantele experimentale efectuate în scopul stabilirii unei concentrații-limită de Ca^{2+} pentru nămolul activ au condus la rezultate convergente: față de un același substrat organic, pe măsura creșterii concentrației de ioni de Ca^{2+}, se observă scăderea proporțională a respirației microorganismelor nămolului activ (figurile 4 și 5). În cazul acetatului de sodiu, un substrat cunoscut ca ușor biodegradabil, este evident că numai concentrații de pînă la 1,5—2,0 g

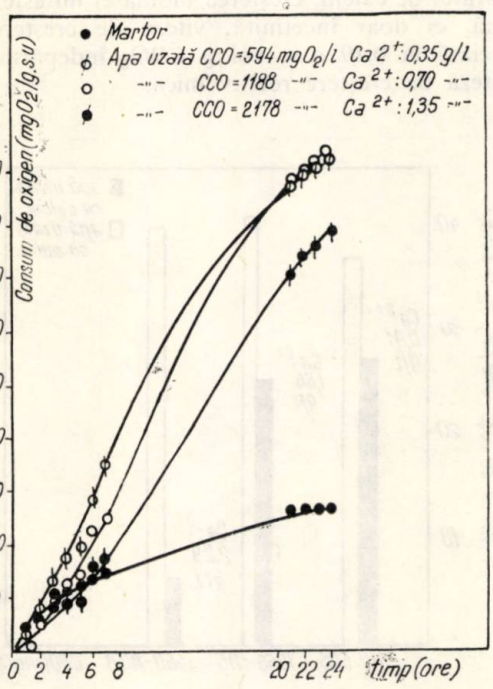


Fig. 2. Dinamica respirației nămolului activ neadaptat în prezența diferitelor concentrații ale apei uzate.

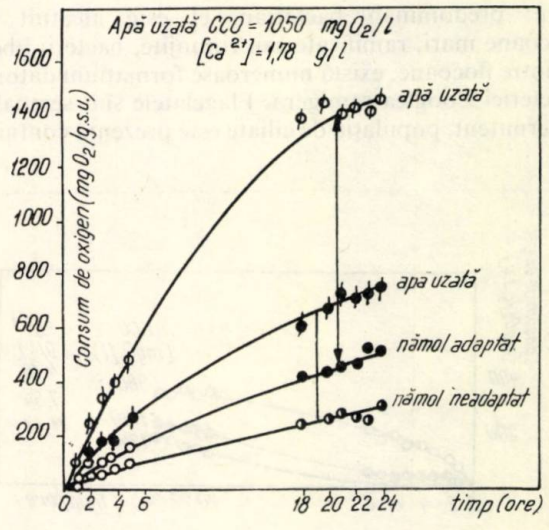


Fig. 3. Evidențierea fenomenului de adaptare la apa uzată conținînd ioni de calciu.

Ca^{2+}/l nu modifică grav metabolizarea substratului de către nămolul activ.

Încercările de a substitui Ca^{2+} cu Na^{+} în cantităţi echivalente în apa uzată au dus la rezultate interesante care le confirmă pe cele anterioare: pentru concentraţii relativ mici de ioni de calciu diferenţele de respiraţie sînt mici, deci prezenţa calciului nu este deosebit de nocivă, în timp ce pe măsură ce concentraţia de ioni de Ca^{2+} substituită creşte, metabolizarea apei uzate se îmbunătăţeşte tot mai mult (fig. 6).

Epurarea biologică în instalaţii de laborator

Rezultatele obţinute pentru epurarea biologică în flux continuu a apei uzate evacuate din procesul de fabricare a propilenoxidului se coroborează cu cele obţinute în cazul experimentărilor respirometrice şi confirmă ideea tratabilităţii biologice a apei uzate. Randamentele de îndepărtare a CCO de 79% şi a CBO_5 de 86% indică o bună epurare pentru timpul de retenţie şi încărcarea organică medie a nămolului activ aplicate (fig. 7).

Calciul este în foarte mică măsură îndepărtat din mediul apos (1—10%), ceea ce reprezintă acea parte din cantitatea totală care precipită cu fosfatul şi care sub formă insolubilă se adsoarbe pe nămolul activ.

Caracteristicile nămolului activ dezvoltat în apa uzată studiată se modifică în timp: se observă creşterea aparentă a procentului de materie volatilă în biomasă, paralel cu modificarea aspectului, nămolul activ devenind de culoare deschisă, albicioasă. S-ar părea, însă, că determinarea creşterii fracţiunii volatile este falsificată de faptul că fosfatul de calciu prins în nămolul activ se descompune la temperatura de calcinare. Analiza cantităţii de calciu în reziduul obţinut la calcinarea nămolului activ a condus la valori de 63—94 mg Ca^{2+}/g s.u., cu o medie de 75 mg Ca^{2+}/g s.u.

Caracterizarea microscopică a nămolului activ adaptat îl prezintă ca o biocenoză de compoziţie complexă, caracteristică unui nămol eficient în epurare: predominant bacterian, el este alcătuit din flocoane mari, ramificate sau rotunjite, bacterii libere. Printre flocoane, există numeroase formaţiuni datorate bacteriei Zooglea ramigera. Flagelatele sînt semnalate intermitent, populaţia de ciliate este prezentă continuu,

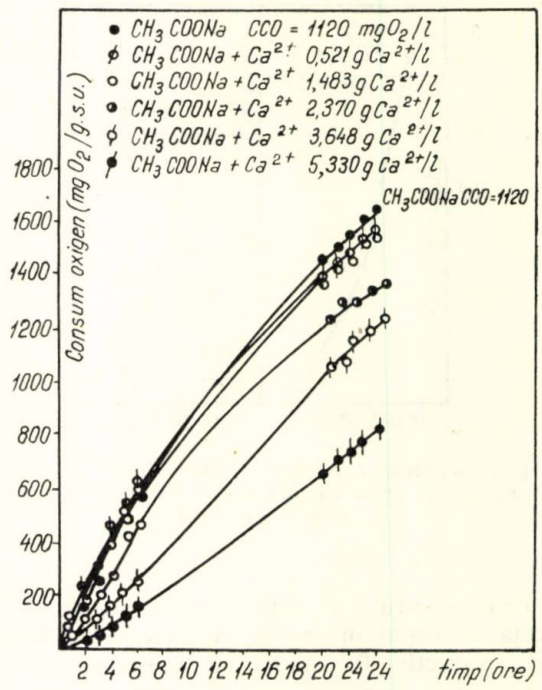


Fig. 5. Efectul diferitelor concentraţii ale ionului de Ca^{2+} asupra metabolizării unui substrat uşor asimilabil.

variată, alcătuită din indivizi aparţinînd speciilor Vorticella, Opercularia, Lionotus ş.a. Se observă abundent material inert întreţesut în flocoane, în zona lor centrală (fig. 8).

Dozări la 24 ore ale substanţei volatile din sistem au demonstrat că, în urma diminuării concentraţiei elementului biogen (fosfor solubil), prin precipitarea fosfatului de calciu, creşterea biomasei nu este împiedicată, ci doar încetinită, viteza de creştere fiind apreciată la 0,19 g s. vol./g CBO_5 îndepărtat, deci o viteză de creştere relativ mică.

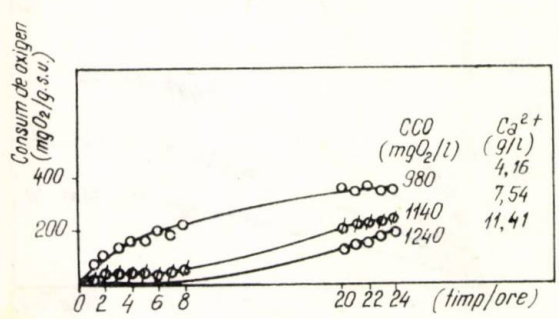


Fig. 4. Efectul supraadăugării de ioni de calciu la apa uzată studiată.

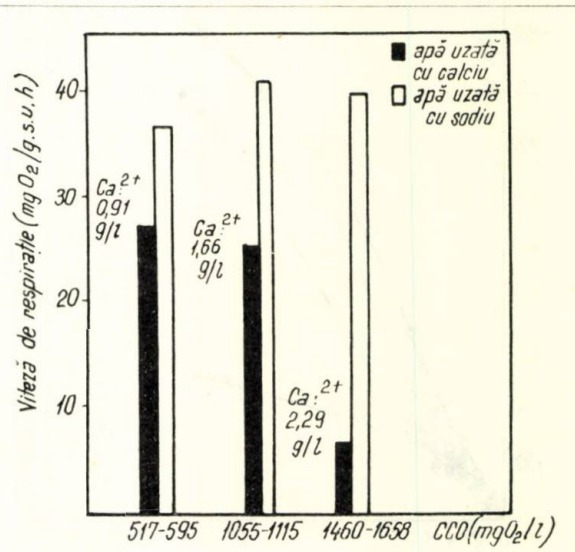


Fig. 6. Efectul substituirii ionului de Ca^{2+} cu Na^{+} la diferite concentraţii ale apei uzate.

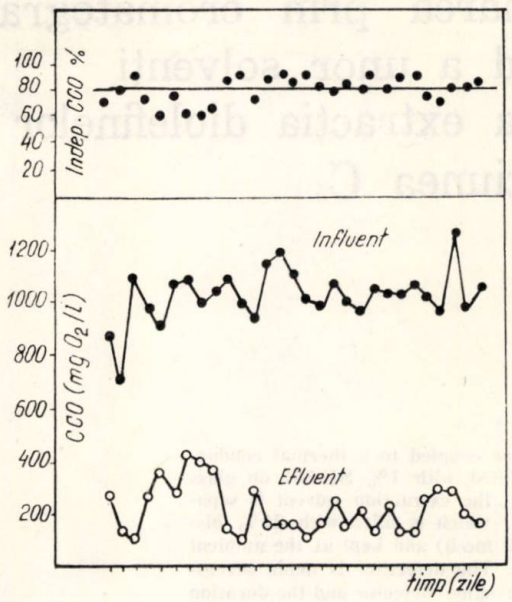


Fig. 7. Mersul epurării biologice (exprimat prin % de CCO îndepărtate) a apei uzate evacuate din procesul de fabricare a propilenoxidului.

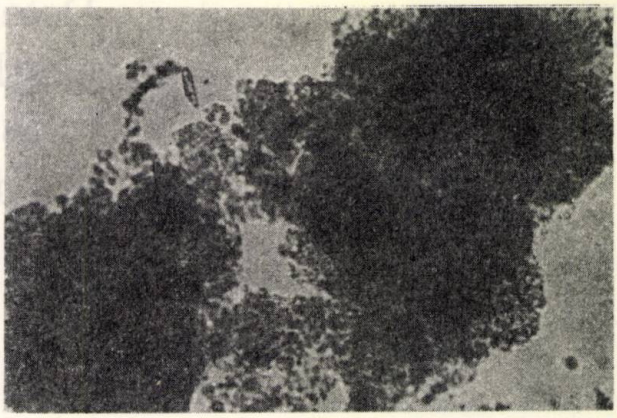


Fig. 8. Aspect microscopic al nămolului activ adaptat la apa uzată conținînd clorură de calciu.

Concluzii

— Impurificarea organică a apei uzate evacuate din tehnologia de fabricare a propilenoxidului prin clorhidrinare — tratare cu lapte de var conferă apei caracteristica de tratabilitate biologică. Performanţele procesului cu nămol activ pentru condiţiile de exploatare adoptate sînt exprimate prin randamente mari de îndepărtare atît a CCO%, cît şi a CBO_5%.

— Existenţa ionului de Ca^{2+} nu influenţează în sens negativ desfăşurarea procesului de epurare biologică pînă la concentraţii de 1,5—2,0 g Ca^{2+}/l; la concentraţii depăşind aceste limite nămolul activ suferă alterări funcţionale.

— Efectul prezenţei Ca^{2+} în influentul epurării biologice la concentraţii admisibile este diminuat prin operare într-un domeniu de *p*H cît mai scăzut, acceptat de procesul biologic. Introducerea fosfatului, (sursă de element biogen P), să se facă în mediu de *p*H sub 7,5.

— Prin diminuarea concentraţiei unei forme solubile de fosfor nu este împiedicată creşterea biomasei. Calciul în formă insolubilă se adsoarbe pe floconul de nămol activ, putîndu-se doza o concentraţie medie de Ca^{2+}/g s.u. în nămolul la echilibru. Compoziţia microbiologică variată a nămolului activ adaptat îl caracterizează ca eficient în epurare.

Notaţii

s.u.: substanţă uscată (105°C)
s.vol.: substanţă volatilă (800°C)

Bibliografie

1. Vaicum, L. şi Iliescu, A., Studiu I.S.C.I.F.G.A., Bucureşti, 1970.
2. Ludzack, F. J., şi Noran, D. K., J.W.P.C.F. 37, 1965, p. 1404.
3. Nestorescu, M., Bacteriologie medicală, Editura medicală ediţia II, Bucureşti 1965, p. 120.
4. Campbell, L. A., Proceeding of the 21-st Industrial Waste Conference, Purdue University Lafayette, Indiana, 1966, p. 214
5. Varma, M. M. şi Stonefield, D. H., Proccedigs of the 21-st Industrial Waste Conference, Purdue University Lafayette, Indiana, 1966, p. 103.
6. Schmid, L. A. şi Mc. Kinney, R. E., J.W.P.C.F. 41, 1969, p. 1259.
7. Harrison, M. J., Pacha, R. F. şi Morita, R. Y., Oceanogr. 17, 1972 p. 50.
8. Niewolak, S., Acta Hydrobiol. 13, 1971, p. 131.
9. Jenkins, D. şi Menar, A. B. W. Poll. Abs. 1195, 1969.
10. Ferguson, J. F., Jenkins. D., J.W.P.C.F. 45, 1973, p. 620.
11. * * * Chem Abs. 78. 1973, p. 248.
12. * * * Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 13thedn. American Public Health Association, New-York, 1970.
13. * * * Metnode de l'École Politechnique Montreal-Canada.

* * *

brevet

ANTISEPTIC CU ACŢIUNE BIOLOGICĂ

BREVET R.S.R. nr. 58301

Invenţia se referă la un antiseptic cu acţiune biologică utilizat în tratamentul afecţiunilor inflamatorii acute ale pielii. În scopul realizării unei dezinfecţii rapide, în condiţii simple şi uşor de realizat, antisepticul este constituit din 2% metanol, 0,5% fenol şi 97,5% alcool etilic de 90°. Produsul este lichid, stabil şi prezintă avantajul că are o putere de pătrundere mare, încît poate acţiona în toate straturile pielii.

Dosar nr. 68907

Data înregistrării: 30.XI. 1971	Int. Cl.: A. 61 L. 13
Data publicării: 20.V.1975	Cl.: 30 I, 3
Autor:	Titular:
Dr. Dimitrie Romeo-Ginel Bătăturescu	Întreprinderea de medicamente-Bucureşti

PAVEL TOMI
ECATERINA IUONAȘ
RODICA FRĂȚILOIU

Determinarea prin cromatografie gaz-lichid a unor solvenți folosiți la extracția diolefinelor din fracțiunea C_5

D.C. 543.544:547.3

An assembling with two seriated columns which are coupled to a thermal conductivity detector are used. On the first column filled with 1% SE-301 on glass beads (0.19—0.20 mm) and thermostated at 130 °, the extraction solvent is separated from the other compounds. On the second, which is filled with 20% bis-(2 metoxiethyl) adipate on Chromosorb P (60—80 mesh) and kept at the ambient temperature, the C_5 hydrocarbons are separated. The detection is made successively on the reference and measure side of the same detector and the duration of the analysis does not exceed 30 min. For concentrations below 0.1% of the extraction solvent N-methylpyrolidone there has been used a column with 28% Pennwalt 223+4% KOH on Gas Chrom. R (60—80 mesh), FID detector and *o*-xylene as internal standard. The duration of such an analysis is below 10 minutes. The precision and accuracy data calculated on the basis of these determinations demonstrate the efficiency of the working method suggested.

Din literatură este binecunoscut procedeul de extracție a unor hidrocarburi nesaturate, din amestecuri de hidrocarburi, cu ajutorul unor solvenți de extracție, de exemplu extracția diolefinelor din fracțiunea C_5, utilizînd N-metilpirolidonă (NMP) și dimetilformamidă (DMF). Această lucrare propune o metodă de determinare pe cale cromatografică a acestor doi solvenți și a hidrocarburilor C_5 pe componenți.

Determinarea tuturor componenților pe o singură coloană este greu de realizat datorită domeniului larg al punctelor de fierbere, dificultății separării izomerilor C_5, precum și polarității mari a solventului în raport cu hidrocarburile.

Pentru amestecul de DMF și hidrocarburi C_5 s-a încercat separarea pe o coloană de Carbowax 20 M în condiții de temperatură programată, dar în aceste condiții hidrocarburile C_5 nu erau bine separate [1].

Analiza amestecului de NMP și hidrocarburi C_5 s-a efectuat inițial pe două coloane diferite, fiind necesară introducerea probei de două ori. Pe prima coloană, avînd ca fază staționară bis(2-metoxietil)adipat, se separau hidrocarburile C_5 la temperatura mediului ambiant, iar pe a doua coloană, cu XF-1150 ca fază staționară, se separa NMP de suma hidrocarburilor, la temperatura de 170°C. Metoda permitea determinarea componenților interesați, dar suferea de dezavantajul schimbării coloanelor și a duratei celor două determinări.

Inconvenientele metodelor prezentate au condus la căutarea unei soluționări mai rapide și mai exacte.

În cele ce urmează se vor descrie condițiile experimentale și metodica folosită în scopul determinării dimetilformamidei și N-metilpirolidonei din fracțiunea C_5 în cursul unei singure determinări.

Partea experimentală

Aparatură

— Cromatograf tip Becker cu detector de conductibilitate termică și FID, cu posibilități de termostatare în domeniul $-30° \div 450°$.
— Seringă Hamilton de 10 μl
— Densimetru de 10 ml
— Integrator Perkin-Elmer model 190 B

Materiale

— Bis(2-metoxietil)adipat
— SE 301
— 28% Pennwalt 223+4% KOH pe Gas Chrom R (Applied Scien. Lab.)
— Chromosorb P, 60—80 mesh
— Sită moleculară 5Å, 60—80 mesh
— Bile de sticlă 0,19—0,20 mm (Perkin-Elmer).

Recoltarea și omogenizarea probelor

Deși la recoltarea probei fazele nu sînt separate, proba fiind omogenă, prin răcire echilibrul poate să se modifice separînd cele două faze din amestec. Pentru a se evita acest neajuns s-a căutat un solvent miscibil cu cele două faze (solvent de extracție-hidrocarburi C_5) pentru a omogeniza proba și, în plus, a-i conferi o mai mare stabilitate în timp, împiedicînd fracționarea. Ca solvent de omogenizare s-a folosit alcoolul metilic în cazul în care solventul de extracție a fost N-metilpirolidona, iar în cazul dimetilformamidei s-a utilizat acetona.

Vasele de probă trebuie să aibă capacitate mică, să fie bine închise, cu dop rodat și să fie umplute pe cît posibil pînă la dop, pentru a nu forma în vasul de probă un „aparat de distilare". Probele se păstrează la rece și se reverifică omogenitatea lor înaintea injectării în cromatograf.

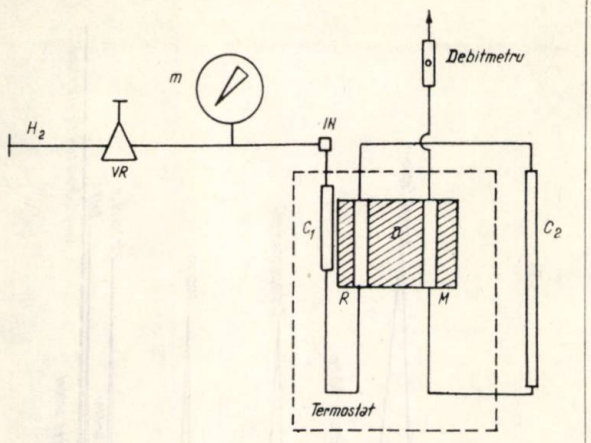


Fig. 1. Schema legăturii coloanelor de detector:
VR — ventil de reducere; *M* — manometru; *IN* — injector; C_1 — coloana 1; C_2 — coloana 2; *D* — detector T.C.; *R* — partea de referinţă; *M* — partea de măsură.

Pregătirea aparaturii şi condiţiile experimentale

S-au modificat legăturile la detectorul de conductibilitate termică, ca în figura 1, astfel încît gazul purtător să treacă de la injector în coloana *1*, termostatată la 130 °C şi destinată separării solventului de extracţie de suma hidrocarburilor şi solventului de omogenizare. Din coloana *1* gazul purtător trece prin partea de referinţă a detectorului de conductibilitate termică, prin coloana *2*, montată în afara termostatului, iar apoi intră în partea de măsură a detectorului. Prin această dispunere de coloane se creează posibilitatea ca fiecare parte a detectorului să lucreze ca parte de referinţă şi de măsură. Pentru reţinerea solventului de omogenizare se mai poate intercala o coloană *3*, plasată în afara termostatului, înaintea coloanei *2*. Legătura coloanelor externe la detector s-a realizat cu ţeavă de cupru sau oţel inoxidabil, cu diametrul de 1—2 mm pentru a nu mări volumul mort al aparaturii.

Coloana *1*, lungă de 1 m şi cu diametrul interior de 8 mm, este umplută cu 1% SE 301 pe bile de sticlă de granulaţie 0,19—0,20 mm, iar coloana *2*, cu diametrul interior de 4 mm, umplută cu Chromosorb P de granulaţie 60—80 mesh, impregnat cu 20% bis(2-metoxietil)adipat, este de lungime variabilă în funcţie de complexitatea amestecului de hidrocarburi pe care-l separă.

Coloana *3*, lungă de 0,5 m, cu diametrul interior de 4 mm şi umplută cu bis(2-metoxietil)adipat 3% impregnat pe sită moleculară 5 Å (60—80 mesh), a fost intercalată la analizele de N-metilpirolidonă pentru reţinerea alcoolului metilic, ea efectuînd şi o preseparare a fracţiunii C_5.

Atît în cazul DMF cît şi în cazul NMP temperaturile fixate la injector şi detector au fost identice cu temperatura termostatului. Intensitatea curentului la celula de conductibilitate termică a fost de 250 mA. Pentru determinări de concentraţii mici de N-metilpirolidonă în fracţiunea C_5 s-a folosit un dublu detector de ionizare cu flacără de hidrogen, iar separarea s-a realizat pe o coloană din ţeavă de cupru, lungă de 60 cm, cu diametrul interior de 3 mm şi umplută cu 28% Pennwalt 223+4% KOH pe Gas Chrom R 60—80 mesh. Temperatura coloanei a fost de 160°C. Debitele gazelor purtătoare, respectiv hidrogenul la detectorul de conductibilitate termică şi azotul la FID, au fost stabilite astfel încît să se obţină o separare bună a componenţilor.

Procedeu experimental

După ce aparatul a fost adus în condiţii de lucru se introduce în capul coloanei *1* proba (aproximativ 2μl), după tehnica cunoscută în cromatografie. Polaritatea fiind fixată la „minus" primele semnale ale înregistratorului, respectiv „suma C_5 + solvent de omogenizare" şi apoi solventul de extracţie, vor fi detectate pe partea de referinţă a detectorului de conductibilitate termică. Apoi se readuce polaritatea la „plus" urmînd a fi detectate pe partea de măsură a detectorului, componentele fracţiunii C_5 separate de coloana *2* (fig. 2).

Solventul de extracţie eluat de coloana *1* rămîne la capul de intrare al coloanei următoare datorită volatilităţii lui scăzute la temperatura ambiantă, însă acest lucru nu a modificat eficacitatea ei de separare.

Solventul de omogenizare a probelor este fie reţinut pe coloana *3* ca în cazul alcoolului metilic sau eluează din coloana *2* după hidrocarburile C_5, cazul acetonei.

În cazul unor concentraţii sub 0,1% ale N-metilpirolidonei detectate pe sistem de detecţie FID, s-a folosit ca standard intern *o*-xilenul. Cîntăririle s-au efectuat într-un picnometru cu dop rodat pentru a evita schimbarea compoziţiei prin pierderea compusului mai volatil. În acelaşi scop, de menţinere a unei juste compoziţii, seringa Hamilton cu care se injectează proba (1,7 μl) a fost în prealabil răcită.

Cu aparatul în condiţiile de lucru, se efectuează cromatograma, obţinîndu-se maximele *o*-xilenului şi

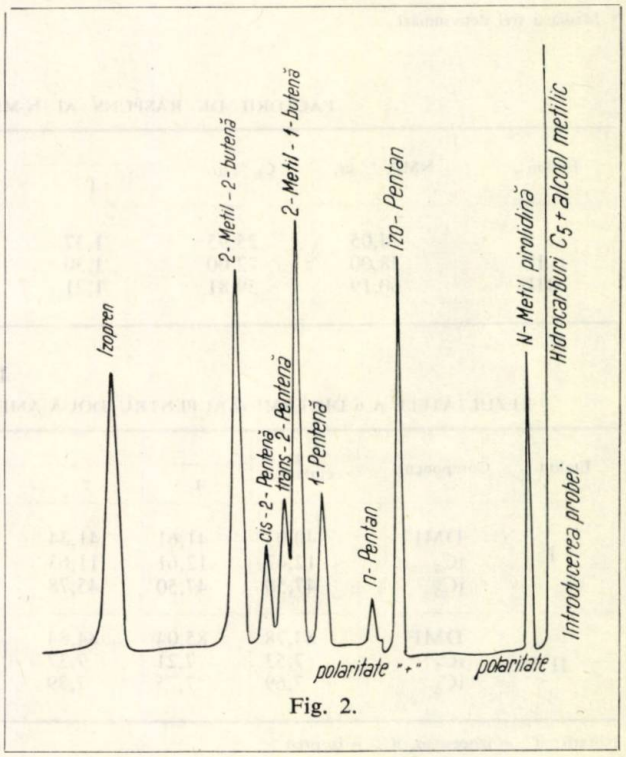


Fig. 2.

N-metilpirolidonei, evaluarea sumei hidrocarburilor din amestec făcîndu-se prin diferență la sută (fig. 3).

Pentru calculul cromatogramelor obținute atît pe sistem de detecție TC, cît și FID s-au calculat factorii de răspuns. Astfel, la detectorul de conductibilitate termică se poate considera pentru hidrocarburi C_5 factorii de răspuns apropiați între ei și aproximativ egali cu unitatea, iar față de ei se calculează cel pentru solventul de extracție respectiv.

În cazul DMF se prepară amestecuri sintetice izopentan-DMF, se omogenizează cu acetonă și considerînd $f_{izopentan} = 1$ s-a calculat după formula cunoscută factorul f_{DMF}:

$$f_{DMF} = \frac{Ai C_5 \cdot C\%_{DMF}}{A_{DMF} \cdot C\%_{iC_5}} \quad (1)$$

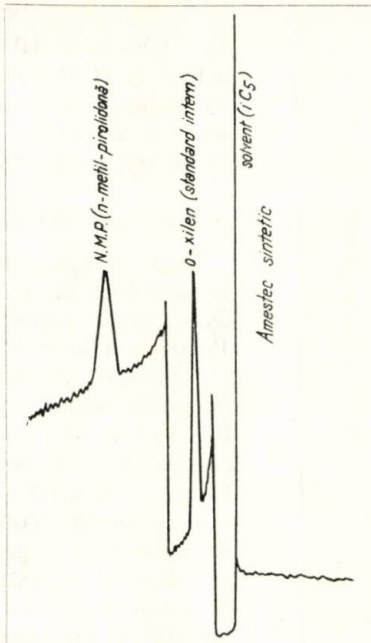


Fig. 3.

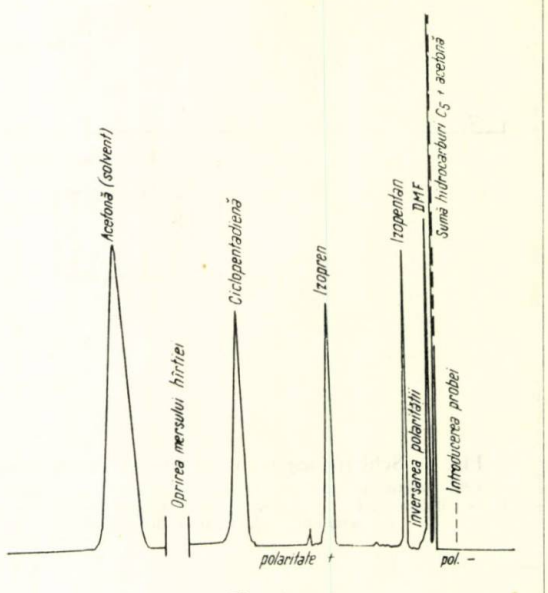


Fig. 4.

S-au utilizat trei amestecuri sintetice și în tabelul 1 se prezintă rezultatele a cîte 3 determinări, realizate pe fiecare dintre ele. Factorul 1,27 astfel determinat va amplifica, pentru corecție, aria DMF în analizele ulterioare.

Similar, factorul de răspuns al detectorului pentru NMP a fost calculat relativ la *n*-pentan ca standard și în tabelul 2 se prezintă datele obținute pentru trei amestecuri sintetice, efectuîndu-se cîte cinci determinări.

În figurile 2 și 4 se prezintă cromatogramele unor amestecuri de hidrocarburi C_5, solvent de extracție și solvent de omogenizare. Ordinea de eluție este indicată pe cromatogramă, suprafețele picurilor au fost citite direct la integrator, după care se face

Tabelul 1

DETERMINAREA FACTORULUI DE RĂSPUNS AL DMF FAȚĂ DE IZOPENTAN

Etalon	DMF, % gr.	C_5, % gr.	Factor DMF *		Media factorului DMF
			1	2	
I	31,24	68,76	1,37	1,27	
II	79,36	20,64	1,22	1,20	1,27
III	31,75	68,25	1,29	1,31	

* Media a trei determinări

Tabelul 2

FACTORII DE RĂSPUNS AI N-METILPIROLIDONEI FAȚĂ DE *n*-PENTAN

Etalon	NMP, % gr.	C_5, % gr.	Factor NMP					Media factorului NMP
			1	2	3	4	5	
I	74,05	25,95	1,37	1,24	1,30	1,20	1,32	
II	28,00	72,00	1,30	1,26	1,28	1,29	1,38	1,30
III	60,19	39,81	1,21	1,30	1,30	1,39	1,20	

Tabelul 3

REZULTATELE A 6 DETERMINĂRI PENTRU DOUĂ AMESTECURI SINTETICE DE HIDROCARBURI C_5 ȘI DMF ($f = 1,27$)

Etalon	Componenți	% gr cîntărit	% gr determinat						Deviație standard relativă	Erori relative
			1	2	3	4	5	6		
I	DMF	40,03	41,61	41,34	42,12	41,79	42,02	39,92	±1,94	+3,59
	iC_5	12,47	12,61	11,63	10,83	11,84	11,39	12,58	±5,86	−5,29
	$iC_5^=$	47,50	47,50	45,78	47,03	47,05	46,37	46,60	±1,29	−1,64
II	DMF	84,78	85,04	84,84	85,33	85,03	85,50	85,43	±0,30	+0,48
	iC_5	7,53	7,21	7,37	7,37	7,45	7,25	7,23	±1,32	−2,92
	$iC_5^=$	7,69	7,75	7,79	7,30	7,52	7,25	7,34	±3,12	−2,60

Notații: iC_5 = izopentan, $iC_5^=$ = izopren

Tabelul 4

PRECIZIA ŞI ACURATEŢEA ÎN DETERMINAREA NMP ($f = 1,30$)

Etalon	NMP cîntărită, % gr	NMP determinată, % gr.					Deviaţia standard relativă	Erori relative
		1	2	3	4	5		
I	74,05	72,92	74,86	74,05	75,45	73,67	±1,32	+0,19
II	60,19	60,19	60,91	60,61	60,25	58,67	±1,44	−0,11

Tabelul 5

PRECIZIA ÎN DETERMINAREA FACTORULUI DE CORECŢIE AL NMP CU STANDARD INTERN *o*-XILEN

Etalon	% gr		f							Deviaţia standard relativă	Media factorilor de corecţie
	NMP	OX	1	2	3	4	5	6	7		
I	53,29	46,71	2,48	2,77	2,62	2,63	2,48	2,54	2,68	+4,12	
II	40,84	59,16	2,55	2,46	2,53	2,62	2,59	2,48	2,38	±3,27	2,57
III	74,72	25,28	2,40	2,63	2,67	2,54	2,69	2,71	2,57	±4,16	

Tabelul 6

PRECIZIA ŞI ACURATEŢEA ÎN DETERMINAREA UNOR CONCENTRAŢII MICI DE NMP ($f = 2,57$)

Etalon	NMP cîntărită, % gr.	NMP determinată, % gr.						Deviaţia standard relativă	Erori relative
		1	2	3	4	5	6		
I	0,133	0,128	0,139	0,123	0,125	0,135	0,137	+5,11	−1,61
II	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	—	—	±2,77	−3,66

corecţia cu factorii respectivi şi se calculează procentele prin metoda cunoscută a normării suprafeţelor.

În tabelele 3 şi 4 sînt prezentate datele de precizie şi acurateţe obţinute prin studiul unor amestecuri sintetice de DMF, izopentan, izopren şi respectiv *n*-pentan, NMP.

În cazul detectorului cu ionizare în flacără, pentru compensarea randamentelor diferite de ionizare ale diverşilor compuşi s-a calculat după aceeaşi formulă generală (1) factorul de răspuns al NMP.

Calculele s-au efectuat prin analiza a trei amestecuri sintetice de NMP şi *o*-xilen în izopentan, iar ariile au fost citite cu integratorul digital. Pentru fiecare amestec sintetic s-au făcut cîte şapte determinări, iar datele de precizie şi acurateţe în determinarea factorului de corecţie se pot urmări în tabelul 5, ele relevînd o bună reproductibilitate.

În figura 3 se prezintă cromatograma unui astfel de amestec sintetic şi din ariile picurilor *o*-xilenului şi NMP s-a calculat concentraţia astfel:

$$\% \text{ NMP} = \frac{A_{\text{NMP}} \times \% \text{ } o\text{-xilen}}{A_{o\text{-xilen}} (100 - \% \text{ } o\text{-xilen})} \times 100 \qquad (2)$$

În tabelul 6 se redă calculul preciziei şi acurateţei unei astfel de determinări prin metoda elaborată.

Concluzii

Utilizarea sistemului de două coloane în serie cuplate conform figurii 1, la un singur detector şi posibilitatea alegerii eficacităţii coloanei *2*, în funcţie de complexitatea amestecului de hidrocarburi, oferă pentru analizele de solvent de extracţie din fracţiunea C_5, pe de o parte rapiditate (optimizînd durata analizei la aproximativ 30 min) iar pe de alta precizie în determinare (tabelul 3 şi 4).

Rolul important al adăugării solventului de omogenizare este reliefat de reproductibilitatea determinărilor, deci de stabilitatea în timp şi omogenitatea pe care le conferă probelor.

Erorile obţinute pentru amestecuri sintetice şi datorate în principal volatilizării componenţilor cîntăriţi în cantităţi mici sînt reduse, în cazul preparării amestecurilor sintetice pentru determinarea factorilor de răspuns, prin utilizarea unui picnometru de 10 ml, deci a unor cantităţi mari de substanţe, iar pentru probele recoltate din instalaţie adăugîndu-li-se imediat solventul de omogenizare.

În determinările de concentraţii mici de solvent de extracţie (NMP), faza staţionară aleasă este foarte stabilă la temperatura de lucru, permiţînd utilizarea de sensibilităţi mari şi deci determinarea unor concentraţii la nivel de p.p.m. Durata unei astfel de analize este sub 10 min.

Principiul metodei prezentate poate fi aplicat şi la alţi solvenţi de extracţie, cu alte hidrocarburi, schimbînd corespunzător natura fazelor staţionare şi dimensiunile coloanelor.

Bibliografie

1. Nestler, H. şi Berger, W., Chem. Tech. Ber. 17, 1965, p. 169.

* * *

IOANA ILEANA PANOVICI
CORNELIU MANOLIU

Dozarea acidității de tip Lewis prin adsorbție de acetat de etil cu ajutorul spectrofotometriei de absorbție în infraroșu

D.C. 543.422.4

In the present paper, a method is shown by which Lewis acid sites on the surface of some acid-oxide catalysts can be quantitatively determined; this method is based on their property to adsorb ethyl acetate, proportional with their acidity. The absorbances in I.R., which correspond to an initial ethyl acetate solution and to the same solution after the contact with the analyzed sample, in well known conditions, were measured. From their difference, based on previous calibration, Lewis acidity can be quantitatively appreciated, expressed in mmol/g. This method is less laborious and rapid.

Este cunoscut faptul că o serie întreagă de oxizi (solizi) acizi sînt folosiți drept catalizatori pentru o gamă largă de reacții, deosebit de importantă fiind asigurarea acestor catalizatori cu o înaltă selectivitate pentru a putea fi folosiți în reacții specifice.

În încercările de explicare a mecanismelor reacțiilor acid catalizate s-a admis existența așa-numiților „centri acizi" pe suprafața catalizatorilor solizi, de diferite tipuri. Deși s-au făcut nenumărate studii [1—5] în scopul caracterizării acidității suprafeței catalizatorilor, această problemă este departe de a fi epuizată, neexistînd încă o concordanță deplină în această direcție. Aceasta, deoarece aciditatea corelată cu activitatea unui catalizator poate fi modificată datorită condițiilor de preparare, proprietăților fizico-chimice ale componenților, temperaturii de deshidratare, modului de utilizare etc., ceea ce împiedică găsirea unei metode comune și sigure pentru caracterizarea ei.

În prezent se admite totuși existența a două tipuri de centri acizi: Lewis (aprotonic) și Brönsted (protonic) [1—9], cu toate că o serie de reacții, ca: alchilare-dezalchilare, izomerizare, polimerizare etc., nu au putut fi explicate numai pe baza acestor două tipuri de acidități, care servesc la caracterizarea destul de frecventă a majorității catalizatorilor solizi.

În această lucrare se prezintă o metodă, pe cît de simplă, pe atît de utilă, pentru determinarea acidității de tip Lewis.

Se știe că un solid acid prezintă tendința de a dona un H^+ sau de a accepta o pereche de electroni e^- (aciditate Brönsted sau Lewis, deci un acid Lewis trebuie să posede cel puțin un orbital vacant sau să-și poată face disponibil un asemenea orbital sub influența unei baze [10].

În principiu, toți cationii metalici pot avea o comportare acidă de tip Lewis, însă „tăria lor acidă" va fi direct proporțională cu valoarea sarcinii electrice și a electronegativității acesteia (de exemplu Al^{+3} are orbitali vacanți 3s, 3p, 3d).

Această acceptare de electroni e^- a centrilor acizi de tip Lewis stă de fapt la baza metodelor de caracterizare a acidității Lewis prin chemisorbția substanțelor carbonilice. Prin formarea complexului donor-acceptor dintre substanța carbonilică și acidul Lewis, electronul e^- al dublei legături suferă o „delocalizare" (o deplasare), ca urmare a donării electronilor e^- neparticipanți ai oxigenului carbonilic către acizii Lewis. Această perturbare a norului electronic al dublei legături C=O duce la apariția unei deplasări de frecvențe a carbonilului în spectrul optic spre valori mai mari, în domeniul infraroșu, deplasare cu atît mai mare cu cît aciditatea Lewis este mai mare.

În general aceste deplasări au fost studiate pe diverse sisteme de catalizatori [9, 11—13], urmărindu-se spectrele de absorbție în infraroșu ale complecșilor solizi rezultați.

În această lucrare însă s-a urmat o altă cale, și anume: în loc să se studieze modificările pe suprafața substanțelor solide, s-au măsurat diferențele de concentrații ce rezultă pentru o soluție de substanță carbonilică (în speță acetat de etil) înainte și după contactare cu solidul (catalizatorul) de cercetat, într-un mediu aprotic de tetraclorură de carbon, diferența fiind cu atît mai mare cu cît aciditatea de tip Lewis este mai mare.

Partea experimentală

Aparatura folosită

Spectrofotometru de absorbție în infraroșu cu dublu fascicul U.R.-10 C. Zeiss Jena, cu cuve cu ferestre de KBr și grosime de strat de 0,0276 cm.

Condiții de înregistrare

Domeniu de înregistrare 1650 cm^{-1} — 1800 cm^{-1} cu prismă de clorură de sodiu; deschiderea fantei = 4; viteza de înregistrare 32 cm^{-1}/min; distanța de înregistrare 32 mm/100 cm^{-1}; timp de înregistrare 32 s;

amplificare 6; lățime de bandă 2; cu întîrzietor; în compensare cuvă cu tetraclorură de carbon.

Calibrarea aparatului

Pentru trasarea curbei de calibrare se prepară o soluție de bază de acetat de etil 0,25 M în tetraclorură de carbon. (Acetat de etil $C_4H_8O_2$ G.M. = 88,10, 0,25 M = 22,025 g). Din această soluție se prepară un set de etaloane măsurîndu-se în circa 10—15 baloane cotate de 25 cm³, cantități de soluție astfel măsurate încît să se cuprindă un interval de concentrații de la 0,25 mmoli la 1,00 mmol., completîndu-se la semn cu tetraclorură de carbon la 20°C. După omogenizarea etaloanelor, acestea se înregistrează în condițiile de lucru arătate. Folosind metoda liniei de „zero" se măsoară absorbanțele fiecărui etalon la frecvența de 1 750 cm^{-1}; datele experimentale se pot trece grafic pe un sistem de axe carteziene, concentrație-absorbanță, sau mai bine din perechile de valori obținute se calculează ecuația dreptei celei mai probabile (curba de calibrare) prin metoda celor mai mici pătrate. Datele experimentale care au stat la baza acestor calcule sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Concentrația, mmoli	Absorbanța, A	Rezultate
0,250	0,143	$n = 9$
0,375	0,208	$\Sigma x = 6$
0,500	0,284	$\Sigma y = 3,3$
0,625	0,347	$\Sigma x \cdot y = 2,477$
0,687	0,387	$\Sigma x^2 = 4,523$
0,750	0,409	$(\Sigma x)^2 = 36$
0,875	0,475	$A_0 = 0,014$
0,938	0,509	$A_1 = 0,529$
1,000	0,538	$A = 0,014 + 0,529C$

Prelucrarea probelor

Din proba solidă de analizat, fin mojarată în prealabil, se cîntăresc 0,9—1,0 g cu o precizie de ±0,002g, într-un balon cotat de 25 cm³. Se adaugă apoi o cantitate de soluție din etalonul de bază de acetat de etil 0,25 M, precis măsurată, astfel încît după adsorbție, cantitatea de acetat de etil rămasă în soluție să se poată încadra în domeniul curbei de calibrare trasată mai sus. (Acest lucru se stabilește în prealabil experimental prin tatonări pentru fiecare tip de catalizator supus determinării). Se completează balonul la semn cu tetraclorură de carbon la 20°C și se lasă timp de 1 oră agitînd din cînd în cînd. (Timpul indicat a fost stabilit experimental și este suficient pentru a asigura determinarea în condiții bune). Se lasă să se decanteze și se măsoară absorbanța soluției în condițiile de lucru arătate deja. Pe baza ecuației curbei de calibrare se deduce concentrația molară respectivă. Cunoscînd cantitatea de soluție etalon luată în lucru, deci concentrația inițială, se poate calcula diferența rezultată, care reprezintă de fapt cantitatea de acetat de etil adsorbită de probă, exprimîndu-se rezultatul în mmoli pe gram de substanță solidă:

Ținînd seama că ecuația generală a curbei de calibrare este de forma $A = A_0 + A_1 \cdot C$, unde A este absorbția, C este concentrația (în mili moli), iar A_0 și A_1 sînt termenii ecuației, știind că peste probă se introduc n mili moli (din soluția inițială 0,25 M acetat de etil) și că s-au cîntărit a g substanță solidă, din relația de mai jos se poate calcula aciditatea Lewis exprimată în mili moli la 1 g probă:

$$Ac/1g = \frac{n - \frac{A - A_0}{A_1}}{a}.$$

Discuții și rezultate

Prin metoda descrisă s-au analizat o serie de catalizatori acizi ca Al_2O_3, $Al_2O_3 + TiO_2$, site moleculare etc., determinîndu-se aciditatea de tip Lewis asupra probelor ca atare și în urma supunerii probelor unui pretratament termic între 200 și 400°C.

În tabelul 2 sînt redate o serie de rezultate experimentale obținute la determinarea acidității Lewis prin metoda descrisă la cîteva probe de oxid de aluminiu (calcinate în prealabil la 800°C) și la care aciditatea totală a fost determinată prin metoda adsorbției de piridină [14] cît și prin titrare cu *n*-butilamină în prezență de indicatori Hammett [15—16].

Tabelul 2

Nr. determinări	Aciditate, mmoli/g		
	cu acetat de etil, aciditate Lewis	cu piridină, aciditate totală	cu *n*-butil amină, aciditate totală
1	0,435	0,515	0,450
2	0,225	0,285	0,250
3	0,740	0,655	0,750
4	0,370	0,295	0,330
5	0,280	0,260	0,295
6	0,405	0,435	0,380
7	0,420	0,460	0,405
8	0,480	0,505	0,510
9	0,505	0,470	0,485
10	0,615	0,580	0,630

Din analiza rezultatelor experimentale reiese că în limita erorilor admise la acest gen de determinări [17], ele sînt satisfăcătoare. Este foarte probabil ca micile diferențe existente între rezultatele obținute prin cele trei tipuri de metode să fie atribuite diferențelor de „bazicitate" ale absorbiților și gradului în care aceștia difuzează în interiorul microporilor catalizatorilor.

Concluzii

În concluzie se poate afirma cu certitudine că s-a elaborat o metodă extrem de simplă, comodă, rapidă și suficient de precisă pentru a determina *aciditatea de tip Lewis* a catalizatorilor solizi de tipul oxizilor. Întreaga operație nu durează mai mult de $1^1/_2$—2 ore pentru o determinare, timp ce se reduce la jumătate în cazul determinărilor în serie. Metoda are avantaje nete asupra metodelor de adsorbție și în studierea directă în infraroșu a suprafețelor solide, unde tehnica de lucru este mult mai laborioasă, de durată mai mare și uneori erorile ceva mai mari.

Studiindu-se spectrele în infraroşu ale unor baze adsorbite pe probele de analizat ca piridină, amoniac, etc., la diverse temperaturi se poate, lucru cunoscut [18, 19], calcula raportul între centri acizi de tip Lewis şi Brönsted. Avînd raportul, prin metoda descrisă, lucrîndu-se la aceeaşi temperatură de calcinare, se determină aciditatea Lewis şi implicit se poate afla aciditatea Brönsted. Astfel se poate caracteriza mai bine un catalizator, ceea ce prezintă o reală contribuţie în controlul acestora, cunoscută fiind larga răspîndire a reacţiilor catalitice folosite azi în tehnologia chimică.

Bibliografie

1. Basila, M. R., Kantner, T. R., J. Phis. Chem., **68**, 1964 p. 3197.
2. Hansford, R. C. Advances in Catalysis, 7, Academic Press, 1952, p. 17
3. Yamaguchi, S., Tautsumi, S., Nippon kagaku zasshi 69, 1948, p. 6.
4. Thomas, C. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 2564.
5. Ward, J. W., J. Catalysis, **9**, 1967, p. 225.
6. Okuda, N., Tachibana, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1960, p. 863.
7. Hall, W. K., J. Catalysis, **1**, 1962, p. 53.
8. Trambouze, Y., Perrin. M., şi Dc. Mourgues, L., Advances in Catalysis, **9**, Academic Press, 1957, p. 544.
9. Denys Cook, Can. J. Chem., **41**, 1963, p. 522.
10. Luder, W. F., şi Zuffanti, S., The electronic theory of acids and bases, John Wiley and Sons Inc., New-York, cap. 2 1946.
11. Lappert, M. F., J. Chem. Soc., 1962, p. 542.
12. Chapman, L. D., Hair, L. L., Procesedings of 3-Rd. Intern. Cong. Catalysis, II, Amsterdam, 1965, p. 1091.
13. Kortüm, G., Vogel, J., Braun, W., Angew. Chem., 70, 1958, p. 651.
14. Panovici, I. I., Manoliu, C. şi Tonoiu, R., Dozarea acidităţii totale a suprafeţelor catalizatorilor solizi prin chemisorbţie de pridină, cu ajutorul spectrofotometriei de absorbţie moleculară în infraroşu: Lucrările Institutului „PETROCHIM" Ploieşti România 1973
15. Benesi, H. A., J. Phys. Chem., **61**, 1957, p. 970.
16. Benesi, H. A., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5490.
17. Uchisa, H., Temura, M., Shokubai (Tokyo), **4**, 1962, p. 353.
18. Basila, M. R., Kantner, T. R., J. Phys. Chem., 70, 1966, p. 1681.
19. Hugues, T. R., White, H. M., J. Phys. Chem., 71, 1967, p. 2192

Noutăţi din chimie

La întreprinderea „Solventul" din Timişoara a fost experimentată o nouă şi valoroasă invenţie românească în domeniul plastifianţilor. Este vorba despre un procedeu original de obţinere a poliesterilor liniari şi ramificaţi folosiţi ca plastifianţi pentru policlorura de vinil şi în procesul de fabricare a poliuretanilor flexibili.

Faţă de metodele utilizate pînă acum, invenţia prezintă importante avantaje, dintre care se remarcă posibilitatea obţinerii mai multor tipuri de poliesteri cu proprietăţi fizico-chimice diferite. De asemenea, faptul că adaosul de catalizatori este în cantităţi foarte mici nu influenţează calitatea şi stabilitatea produselor, iar corectarea culorii se poate face cu uşurinţă.

Rezultatele bune obţinute în timpul experimentării în cadrul staţiei-pilot au determinat începerea lucrărilor pentru construcţia unei instalaţii industriale care va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an. Dintre efectele economice mai importante legate de aplicarea la scară industrială a noului procedeu, reţin atenţia creşterea valorii producţiei globale a întreprinderii cu circa 60 milioane lei, eliminarea importurilor şi crearea de disponibilităţi pentru export.

★

Un grup de specialişti de la laboratorul de cercetări a Centralei industriale de rafinării şi petrochimie-Ploieşti a realizat un copolimer etilenă—acetat de vinil care se aplică în strat subţire pe hîrtie în vederea creşterii rezistenţei şi, implicit, a duratei sale de utilizare. Introdus de curînd în fabricaţia curentă la Întreprinderea de hîrtie şi cartoane-Palas, noul produs românesc îşi găseşte o largă aplicare în cartografie, proiectare şi producţia de ambalaje.

În aceeaşi sferă de preocupări se remarcă şi o altă realizare recentă, aparţinînd Centrului de cercetări pentru prelucrarea maselor plastice-Bucureşti. Aici a fost pus la punct un procedeu de fabricaţie şi se execută prin microproducţie un înlocuitor de celofan pe bază de policlorură de vinil, care are o destinaţie asemănătoare — protejarea hărţilor, schiţelor şi altor documente expuse la uzură.

★

Pe marea platformă chimică „Azomureş" din Tîrgu Mureş a fost consemnat un nou şi important succes. Este vorba despre intrarea în funcţiune la întreaga capacitate a fabricii de amoniac nr. 3 din cadrul complexului „Azot 5", complex care realizează peste o treime din întreaga producţie a combinatului mureşean.

„Amoniac 3" — prima din cele patru mari fabrici intrate în funcţiune în anul 1975 — a atins parametrii proiectaţi cu 6 luni înainte de termenul prevăzut, fapt ce se va materializa în producerea suplimentară a circa 20 000 t amoniac, suficient pentru obţinerea unei cantităţi de îngrăşăminte cu care se pot fertiliza peste 120 000 ha de teren agricol.

La instalaţia NPK de la Combinatul Azomureş probele tehnologice au fost încheiate cu trei luni mai devreme, obţinîndu-se în primele 10 zile ale acestui an 10.000 t îngrăşăminte complexe. Instalaţia lucrează la parametrii proiectaţi. Prin administrarea unei singure tone din îngrăşămintele produse aici se poate obţine un spor de producţie de circa 8 t cereale, sau cu circa 80 la sută la cartofi şi 20 la sută la floarea soarelui.

★

La parametrii proiectaţi lucrează şi noua fabrică de oxigen din cadrul întreprinderii „Sinteza" din Oradea. Unitatea, prima de acest fel din industria chimică bihoreană, asigură oxigenul necesar fabricilor şi şantierelor de construcţii din această parte a ţării.

* * *

GRIGORE POPA
ANDREI FLORIN DĂNEȚ
MAGDALENA AVRIGEANU

Determinarea constantelor de disociere ale unor monoxime heteroaromatice

D.C. 541.132:547.288.4

The paper presents the determination of dissociation constants for some heteroaromatic monoximes from the phenoxathine, dibenz-*p*-dioxine and thianthrene classes. It was found that the results obtained are close to the dissociation constants of the corresponding aldoximes and acetyloximes.
The lower reactivity of palladium with acetyloximes than with other oximes is explained on the basis of the sterical effect of the methyl on the oxime group.

În general oximele pot fie considerate acizi foarte slabi care disociază apreciabil numai în mediu alcalin. În sinteza organică ele sînt folosite în special ca produși intermediari. În chimia analitică oximele sînt de mare utilitate, deoarece au proprietatea de a reacționa selectiv cu un număr redus de ioni. Deși un număr mare de oxime sînt folosite în practica analitică, totuși la foarte puține dintre acestea le-au fost determinate constantele de disociere.

Determinarea constantelor de disociere ale oximelor prezintă, importanță, în primul rînd, datorită faptului că oferă posibilitatea stabilirii corelației între structura și reactivitatea lor. De asemenea permite interpretarea comportării acestora față de diferiți ioni metalici, în prezența sau absența unor echilibre competitive.

În această lucrare se prezintă determinarea constantelor de disociere ale 2-fenoxatiinilacetiloximei, 2-fenoxatiinilaldoximei, dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloximei, dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximei, 2-tiantrenilaldoximei și 2-fenoxatiinil-10, 10-dioxidaldoximei, adaptînd o metodă din literatura de specialitate [1]. 2-fenoxatiinilacetiloxima și 2-fenoxatiinilaldoxima [2], precum și dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloxima și dibenz-*p*-dioxin-2-aldoxima [3] au fost aplicate cu bune rezultate la determinarea paladiului.

Metoda aplicată la determinarea constantelor de disociere ale oximelor, are la bază considerațiile teoretice expuse în continuare.

Dacă se notează molecula de oximă nedisociată cu HA, constanta de disociere cu K_{HA}, concentrația oximei nedisociate cu C_{HA} și concentrația totală a oximei cu $[HA]$, se poate scrie:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (1)$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{C_{HA}} \qquad (2)$$

$$[HA] = C_{HA} + [A^-] = C_{HA} + \frac{K_{HA} \cdot C_{HA}}{[H^+]} \qquad (3)$$

Reprezentînd solubilitatea totală a oximei în funcție de $1/[H^+]$, autorii au obținut o dreaptă cu panta $K_{HA} \cdot C_{HA}$ și ordonata la origine C_{HA}. Din această reprezentare s-au putut determina grafic valorile C_{HA} și $K_{HA} \cdot C_{HA}$ cu care se calculează K_{HA}. Valorile $K_{HA} \cdot C_{HA}$ se notează cu tg α.

Metoda constă în măsurarea solubilității totale a oximei la diferite *p*H-uri, date de o soluție-tampon și de reprezentarea acestei solubilități în funcție de $1/[H]^+$.

Încercările inițiale ale autorilor de a determina constantele de disociere pentru aceste oxime folosind amestecuri-tampon apoase nu au dat rezultate. Nici una din oximele studiate nu se dizolvă chiar pentru valori mari ale *p*H-ului. Din acest motiv s-a ales o soluție-tampon pentru un mediu de 50% metanol [4], care a dat rezultate bune.

Reactivi și aparate

Soluție-tampon formată din 0,06 M borax și 0,3 M clorură de potasiu în 50% metanol cu *p*H 9,31.

Soluție de NaOH 5 N.

Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat cu spectrofotometrul Beckman DB.

Măsurătorile de *p*H s-au efectuat cu *p*H-metrul Radelkis OP-205.

Modul de lucru

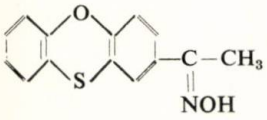
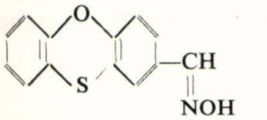
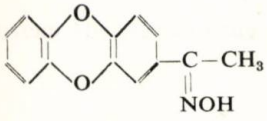
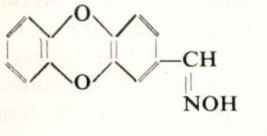
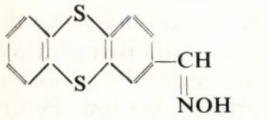
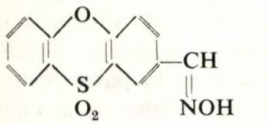
După etalonarea *p*H-metrului cu o soluție-tampon, în mediu de 50% metanol cu *p*H 9,31, se prepară cu hidroxid de sodiu un număr de patru soluții-tampon ce au *p*H-ul cuprins între 9,5 și 11,4. Aceste soluții se introduc în vase termostatate care pot fi agitate mecanic. În fiecare vas se introduce un exces din oxima a cărei constantă de disociere se determină. Probele se agită mecanic timp de două ore la temperatură constantă. Apoi soluția obținută, care trebuie să conțină cristale de oximă nedizolvată, se filtrează și i se măsoară *p*H-ul. Într-o cotă parte din soluția filtrată se determină concentrația oximei dizolvate spectrofotometric. Măsurătorile de absorbție optică s-au făcut în toate cazurile la 340 nm. Pentru determinarea constantelor de disociere ale oximelor la 40°C este necesar ca temperatura să nu scadă în timpul filtrării, de aceea această operație a fost făcută în condiții de termostatare. Cota parte pentru determinarea spectrofotometrică a oximei se ia cu o pipetă obișnuită, calibrată la 20°C, la temperatura de 40°C și se înmulțește cu un factor de corecție ce are valoarea 0,974.

Valoarea acestui factor a fost determinată astfel: într-un balon cotat de 25 cm³, uscat, s-au pipetat 25 cm³ din soluția tampon studiată, ce are temperatura de 40°C. Pentru aceasta s-a întrebuințat pipeta pentru care se calculează factorul de corecție. După termostatarea balonului la 20°C, acesta a fost adus la semn cu un volum măsurat din aceeași soluție tampon cu temperatura de 20°C. Scăzînd din 25 cm³ volumul de soluție tampon necesar pentru completare și împărțind această valoare la 25 se obține un factor de corecție de 0,974.

În tabelul 1, se prezintă valorile experimentale și valorile lui K_{HA} pentru monoximele heteroaromatice studiate. Tăria ionică a mediului este de 0,78.

Tabelul 1

VALORILE DE *p*H, C_{HA}, [*HA*] ŞI tg α DETERMINATE EXPERIMENTAL ŞI VALORILE *K* CALCULATE, PENTRU MONOXIMELE HETEROAROMATICE STUDIATE

Oxima	t, °C	*p*H	$10^{10} \cdot 1/[H+]$	C_{HA}	[H *A*]	tg α	*K*
	20	10,42 10,65 10,86 10,90 11,22	2,62 4,47 7,25 7,95 16,50	$3,75 \cdot 10^{-4}$ M	$4,02 \cdot 10^{-4}$ $4,19 \cdot 10^{-4}$ $4,39 \cdot 10^{-4}$ $4,48 \cdot 10^{-4}$ $5,10 \cdot 10^{-4}$	$9,72 \cdot 10^{-15}$	$2,59 \cdot 10^{-11}$
	40	10,70 11,00 11,12 11,4	5,02 10,00 13,10 25,20	$6,66 \cdot 10^{-4}$ M	$8,58 \cdot 10^{-4}$ $9,18 \cdot 10^{-4}$ $10,03 \cdot 10^{-4}$ $14,44 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-14}$	$4,40 \cdot 10^{-11}$
	20	9,72 9,99 10,37 10,47	0,525 0,978 2,35 2,95	$4,75 \cdot 10^{-4}$ M	$5,022 \cdot 10^{-4}$ $5,39 \cdot 10^{-4}$ $5,72 \cdot 10^{-4}$ $7,68 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-15}$	$1,68 \cdot 10^{-11}$
	40	9,58 9,97 10,08 10,40	0,381 0,993 1,21 2,51	$5,00 \cdot 10^{-4}$ M	$4,87 \cdot 10^{-4}$ $8,035 \cdot 10^{-4}$ $11,20 \cdot 10^{-4}$ $16,66 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-14}$	$10,04 \cdot 10^{-11}$
	20	10,32 10,47 10,88 11,10	2,09 2,96 7,60 12,6	$2,50 \cdot 10^{-4}$ M	$2,88 \cdot 10^{-4}$ $3,07 \cdot 10^{-4}$ $3,83 \cdot 10^{-4}$ $4,20 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$5,44 \cdot 10^{-12}$
	40	10,27 10,50 10,64 10,78	1,86 3,21 4,36 6,03	$5,50 \cdot 10^{-4}$ M	$7,27 \cdot 10^{-4}$ $8,50 \cdot 10^{-4}$ $9,25 \cdot 10^{-4}$ $11,20 \cdot 10^{-4}$	$9,50 \cdot 10^{-15}$	$1,72 \cdot 10^{-11}$
	20	9,90 10,23 10,55 10,60	0,795 1,70 3,55 3,98	$4,75 \cdot 10^{-4}$ M	$5,058 \cdot 10^{-4}$ $5,10 \cdot 10^{-4}$ $5,00 \cdot 10^{-4}$ $5,10 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-15}$	$4,30 \cdot 10^{-12}$
	40	9,88 10,43 10,74	0,759 2,70 5,50	$5,62 \cdot 10^{-4}$ M	$6,36 \cdot 10^{-4}$ $7,61 \cdot 10^{-4}$ 9,69	$7,25 \cdot 10^{-15}$	$1,29 \cdot 10^{-11}$
	20	10,15 10,40 10,65 10,74	1,41 2,50 4,47 5,51	$3,5 \cdot 10^{-4}$ M	$3,68 \cdot 10^{-4}$ $3,75 \cdot 10^{-4}$ $4,80 \cdot 10^{-4}$ $3,86 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$4,28 \cdot 10^{-12}$
	20	10,06 10,50 10,69 10,80	1,15 3,17 5,00 6,31	$8,66 \cdot 10^{-4}$ M	$8,57 \cdot 10^{-4}$ $9,71 \cdot 10^{-4}$ $9,66 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-15}$	$2,34 \cdot 10^{-10}$

Concluzii

După cum se vede din tabelul 1, valorile constantelor de disociere ale monoximelor studiate sînt cuprinse între 10^{-10} şi 10^{-12}, aceasta în bună concordanţă cu datele din literatură privind unele oxime asemănătoare. După cum era de aşteptat, în toate cazurile, valorile constantelor de disociere ale oximelor determinate la 40°C, sînt mai mari decît cele determinate la 20°C. Valoarea mare a constantei de disociere a 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidaldoximei, poate fi explicată printr-un efect inductiv al grupării sulfonă.

În studiile spectrofotometrice efectuate anterior privind extracţia în benzen a paladiului cu 2-fenoxatiinilacetiloximă şi 2-fenoxatiinilaldoximă [2], precum şi cu dibenz-*p*-dioxin-2-acetiloximă şi dibenz-*p*-dioxin-2-aldoximă [3], s-a constatat că aldoximele au capacitatea de a extrage cu un randament mult mai bun paladiul decît acetiloximele corespunzătoare. Din tabelul 1 constatăm însă, că aldoximele şi acetiloximele corespunzătoare au constante de disociere apropiate. De aceea considerăm că extractabilitatea mai redusă a paladiului cu acetiloxime faţă de aldoxime se datoreşte în special unui efect de împiedicare sterică exercitat de gruparea metil asupra formării complexului de paladiu.

Bibliografie

1. Christopherson, H. şi Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, **10**, 1954, p. 1.
2. Popa, Gr., Dăneţ, A. F. şi Maior, O., Mikrochim. Acta, 1973, p. 147.
3. Popa, Gr., Dăneţ, A. F. şi Baciu, I., Revista de Chimie, **25**, 1974, p. 573.
4. Luca, C., *p*H-ul şi aplicaţiile lui, Editura tehnică, Bucureşti, 1973. p. 346.

GEORGE KALMUȚCHI

Metode moderne de analiză a produselor petroliere

D.C.665.6: 843.422.4/6

This paper shows the applicability of the IR and UV absorption spectrometry, the NMR spectroscopy, the proton NMR spectroscopy, the carbon-13 NMR spectrometry, the mass spectrometry, the combination mass spectrometry-gas chromatography, the gas and liquid chromatography and the thermal methods for the analys's of petroleum products.

Pentru elaborarea și lansarea unui produs nou în industria chimică este necesar un volum mare de muncă pe tărîmul chimiei analitice. Efortul depus atinge apogeul atunci cînd pornește o nouă instalație.

Atunci se constituie grupe de chimiști analiști, care lucrează intens împreună cu tehnologii în instalație. Încetul cu încetul, după ce procesul devine mai binecunoscut, volumul de muncă pe tărîm analitic scade și devine o muncă de rutină, de control analitic zilnic.

Pentru identificarea unui compus organic necunoscut concură acum o serie de metode, ca: spectrometria de masă, cromatografia de gaze, spectrometria în I.R. și U.V. și altele, precum și binecunoscutele metode umede. Aceasta înseamnă că tot atîția specialiști concură, și analiza nu mai este rezolvată de un singur specialist, ci de un grup ajungînd astfel la munca în (sau de) grup interdisciplinar, atît de caracteristică pentru actuala dezvoltare a tehnicii.

În acest spirit analiza produselor petroliere este astăzi mai mult ca oricînd tărîmul în care trebuie să colaboreze specialiștii din diversele domenii ale chimiei analitice.

În acest sens trebuie arătat că metodele spectrale au cîștigat mult teren în analiza produselor petroliere.

Spectrometria de absorbție în I.R. și U.V. are un rol important în analiza hidrocarburilor pe care și-l păstrează în continuare.

În spectrele I.R. ale hidrocarburilor apar benzi care se bazează pe vibrațiile legăturilor C—H și C—C. Vibrațiile C—H sînt mai intense și au o mai mare importanță în analiză. Se disting vibrațiile de valență — de-a lungul legăturii — și vibrațiile de deformație. În tabelul 1 sînt date cele mai importante vibrații. De aici se vede că atît vibrațiile de valență C—H cît și vibrațiile de deformație C—H sînt adecvate pentru distingerea grupelor metilice și metilenice, a atomilor de C terțiari precum și a altor caracteristici structurale. La aromate, olefine și cicloparafine absorbțiile legăturilor C—H suferă unele deplasări caracteristice care, ca și vibrațiile legăturii C—C sînt folosite în analiză.

Într-o recentă publicație, P o w e l l și colab. [1] determină hidrogenul total legat de C cu ajutorul spectrometriei în I.R. apropiat. P u ș k i n a și K u k l i n s k i i [2] au elaborat o metodă în I.R. pentru determinarea cantitativă a grupelor metil în catenele izopropilice și metilice izolate ale hidrocarburilor saturate. L u t h e r și O e l e r t [3] folosesc o combinație între spectrometria în I.R. și spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (R.M.N.) pentru a analiza grupele de structură a uleiurilor minerale. Fracțiile de carbon aromatic și carbon parafinic, au fost determinate în peste 80 de fracții petroliere cu greutate moleculară variind între 250 și 630 cu ajutorul spectrelor în I.R. la 650—910 cm^{-1} pentru parafine și 1 610 cm^{-1} pentru aromate; rezultatele corespund cu cele obținute prin metoda n-d-*M*. Fracțiile de atomi de hidrogen legați de carbon aromatic și parafinic au fost determinate prin R.M.N., care a furnizat informații și asupra structurii moleculare din aceste fracții.

Spectrele în U.V., respectiv spectrele electronice sînt aplicate în special la analiza substanțelor ce conțin un sistem de legături duble conjugate și fortuit se limitează la diene, poliene și aromate. Aceasta deoarece energia de excitare pentru electronii II în molecule cu legături duble conjugate este mai mică decît cea pentru electronii σ (caracteristici pentru legăturile simple în hidrocarburile saturate) și absorbția are loc la peste 200 nm. Spectrele de absorbție ale dienelor, polienelor și în special ale hidrocarburilor aromatice, între 200 și 400 nm, au constituit obiectul a numeroase cercetări.

Și cercetările recente se axează pe aceste metode. Astfel, M u n t e a n și M o ș e s c u [4] au determinat hidrocarburile aromatice din uleiul de transformator prin absorbție în U.V., determinînd direct mono-, bi- și triciclicele în fracțiuni separate cromatografic din uleiul de transformator. Metoda poate fi aplicată tuturor uleiurilor minerale conținînd aromate cu mai puțin de trei cicluri aromate condensate. Pe baza particularităților spectrelor electronice în U.V.(200 —350 nm) ca benzi de absorbție, coeficienți de absorbție, efecte ale grupelor cromofore; Ț i ț e i c a

Tabelul 1

ABSORBȚII CARACTERISTICE ALE LEGĂTURII C—H ÎN HIDROCARBURI SATURATE (B E A V E N s.a. [42]).

Structura	Felul vibrației	Număr de undă, cm $^{-1}$
$-CH_3$ (în general)	Vibrație de valență asimetrică (stretching)	2960
	Vibrație de valență simetrică	2870
	Vibrație de deformare asimetrică (bending)	1450
	Vibrație de deformare simetrică	1375
$-CH_3$ (final)	Felul vibrației necunoscut	890
$-C(CH_3)_2$		1380 și 1365
	Vibrații de deformare a hidrogenului în grupe $-CH_3$ cumulate	
$-C(CH_3)_3$		1390 și 1365
$-(CH_2)_n-$	Vibrație de valență asimetrică	2925
	Vibrație de valență simetrică	2850
	Vibrație de deformare simetrică	1465
pentru $n = 5-\infty$	Vibrație de deformare asimetrică	730 și 720
pentru $n = 1-4$	Vibrație de deformare asimetrică	770 pînă la 725
$R_1R_2R_3C-H$ (terțiar)	Vibrație de valență	2890
	Vibrație de deformare	1320

M o ș e s c u și K a l m u ț c h i [5] au stabilit detalii de structură pentru hidrocarburile aromatice mono-, bi-, tri- și tetraciclice. Aplicînd aceste date în cazul unor hidrocarburi aromatice separate cromatografic din uleiurile grele de natură diferită (naftenic, parafinic și asfaltos) au propus structuri pentru hidrocarburi aromatice mono-, bi-, tri- și tetraciclice cu formula brută C_nH_{2n-z} unde $z = 6 - 24$.

R.M.N. s-a dezvoltat în ultimii ani din punct de vedere al aparaturii și al metodologiei ca un ajutor prețios în chimia analitică, care nu înlocuiește alte metode spectrometrice, ca de exemplu spectrometria în I.R. și U.V., dar le completează în mod fructuos. R.M.N. se aplică tot mai mult la analiza hidrocarburilor și prezintă un mare avantaj în comparație cu alte metode spectrale, întrucît în condiții identice de lucru nu este necesară o etalonare a intensității semnalului. Suprafața semnalelor de rezonanță este direct proporțională cu numărul de cicluri care participă. Atribuirea semnalelor de rezonanță la ciclurile corespunzătoare poate avea loc, analog cu spectrometria în I.R., cu ajutorul unor tabele de atribuire. În special la determinarea grupelor de structură a unor amestecuri complexe de hidrocarburi, R.M.N. prezintă avantajul că, în comparație cu spectrometria în I.R., nu jenează prezența aromatelor.

Spectrometria R.M.N. protonică își găsește tot mai multe aplicații în analiza fracțiunilor petroliere, respectiv în determinarea structurii hidrocarburilor petroliere, a aromatelor, a policicloparafinelor, în determinarea distribuției și a structurii catenelor laterale parafinice la hidrocarburile ciclice separate din uleiurile lubrifiante, în analiza fracțiunilor conținînd oxigen, azot, sulf, în analiza structurală a asfalturilor [6] și analiza cantitativă a amestecurilor.

O metodă R.M.N. pentru determinarea carbonului aromatic în amestecuri complexe a fost descrisă de E s p a r z a și colab. [8]. Proporția de carbon aromatic în compușii monociclici a fost determinată prin integrarea protonilor ciclului benzenic și a protonilor în grupele alchilice α, β și γ față de ciclu. F o s t e r și T w i s e l t o n [9] au măsurat „deplasarea chimică" a complecșilor moleculari a diverse hidrocarburi aromatice cu aldehide, cetone, și unele nitro-aromate.

H e r i n g t o n și L a w r e n s e n [10] au elaborat o nouă metodă denumită crioscopie R.M.N., în care o fracțiune dintr-o substanță lichidă, prezentă într-o substanță solidă, poate fi decelată la orice temperatură dată. Întrucît semnalul R.M.N. al unui solid este 10^4 mai tare decît cel al unui lichid, spectrometrul R.M.N. poate fi ușor reglat pentru a detecta numai semnalul lichidului într-un amestec de solid + lichid. Pentru a determina impurități, spectrul R.M.N. este măsurat imediat sub punctul de topire al substanței.

Spectrometria R.M.N. cu carbon 13 aplicată la analiza calitativă a hidrocarburilor și a amestecurilor simple, constituie una din noutățile în domeniul analizei produselor petroliere. Posibilitatea de a investiga direct atomii de carbon legați, în locul investigării protonilor legați de atomii de carbon, indică această tehnică ca extrem de promițătoare pentru a furniza informații structurale detaliate despre izomerii hidrocarburilor, în special acei care prezintă o ramificație puternică. C a s u [11] a publicat o sistematizare a semnalelor de rezonanță ^{13}C, o corelare între spectrele R.M.N. ^{13}C și structura parafinelor liniare și ramificate, a cicloparafinelor, olefinelor și a hidrocarburilor acetilenice și aromatice. L i n d e m a n și A d a m s [12,13] au publicat deplasări chimice pentru toți izomerii parafinelor C_5—C_8 și pentru izomeri C_9 precum și date de corelare între deplasarea chimică și structura moleculară

a parafinelor. Yamazaki şi al. [14] menţionează spectre R.M.N. ^{13}C ale unor parafine ramificate, compuşi aliciclici şi alchilbenzeni şi descriu un procedeu R.M.N. ^{13}C pentru analiza uleiurilor de parafină.

Clutter şi al. [15] descrie posibilitatea de modificare a unui spectrometru comercial pentru a obţine spectre R.M.N. ^{13}C la 15 Hz.

O altă metodă utilizată la analiza hidrocarburilor este spectrometria de masă, care se deosebeşte de celelalte metode spectrometrice prin aceea că în timp ce ultimele obţin spectrele ca urmare a interacţiunii cîmpurilor electromagnetice cu materia, spectrele de masă se obţin prin interacţiunea dintre electroni şi materie. Energia transmisă unei molecule printr-un fascicul de electroni este, în general, suficientă pentru a ioniza molecula şi/sau s-o scindeze în fragmente. Astfel molecula se transformă în particule (fragmente) cu sarcini electrice care pot fi rezolvate în funcţie de masa lor.

Prin această metodă se pot determina următoarele grupe de hidrocarburi:

— în benzine lipsite de olefine (95% distilă la 210°C) se pot determina: parafine, mono-, di-, şi tricicloparafine, aromate monociclice, indani şi tetraline, naftaline;

— în benzine cu olefine se pot determina şi monoolefine, cicloolefine + diolefine + acetilene, triolefine + ciclodiolefine;

— în petroluri (200—300°C) se pot determina şi cicloparafine necondensate şi condensate, alchil-benzeni, acenafteni + difenili, acenaftilene + fluoreni şi grupa benziltiofenului;

— în distilate medii (200—300°C) se pot determina indene + hidronaftaline, precum şi triaromatele, iar în grupa cicloparafinelor se pot distinge dicicloparafinele şi tricicloparafinele, iar în fracţiuni dezaromatizate se pot determina cicloparafine cu 1—6 cicluri condensate, iar la hidrocarburi aromatice se determină 9 grupe de hidrocarburi de tipul C_nH_{2n-6}—C_nH_{2n-24} şi trei grupe cu sulf, de tipul tiofenului.

Wallaert [16] a prezentat aplicarea spectrometriei de masă la analiza hidrocarburilor şi a compuşilor cu sulf în fracţiuni de hidrocarburi cu punct de fierbere sub 400°C.

Pentru fracţiunile de parafine ce fierb între 200 şi 500°C Medvedev ş. a. [17] au pus la punct o metodă pentru determinarea compoziţiei din punct de vedere al izomerilor. Metoda permite separarea hidrocarburilor normale şi ramificate din amestecuri complexe şi determinarea compoziţiei pe fracţii de hidrocarburi şi distribuţia greutăţii moleculare. Sensibilitatea este de 0,1—0,5% cu o precizie de 2—10%mol.

Spectrele de masă cu ionizare de cîmp prezintă o mare sensibilitate pentru ionii moleculari şi o mică sensibilitate pentru ionii fragmentaţi. Astfel ele prezintă rapid o privire de ansamblu asupra distribuţiei greutăţii moleculare dar nu fac o distincţie satisfăcătoare între izomeri. Spectrele amestecurilor de hidrocarburi, similare cu benzinele, dau o suprapunere liniară a spectrelor componenţilor lor, de aceea coeficienţii de sensibilitate pentru un amestec trebuie obţinuţi din amestecuri etalon. Hippe şi Beckey [18] au alcătuit grafice şi tabele cu coeficienţi de sensibilitate.

Robinson [19] a elaborat o tehnică spectrometrică de masă cu rezoluţie mică pentru a determina pînă la 25 tipuri de compuşi saturaţi şi aromatici în fracţiuni petroliere cu intervale de fierbere cuprinse între 90—560°C, fără a necesita o separare fizică prealabilă.

Kuras şi Hala [20,21,22] efectuează analiza distilatelor medii petroliere cu ajutorul spectrometriei de masă.

Pentru analiza amestecurilor complexe de hidrocarburi au fost elaborate tehnici de spectrometrie de masă de mare rezoluţie şi voltaj scăzut. Juguin şi Boulet [23] au analizat fracţiunile petroliere cu interval de fierbere 375—400°C cu o rezoluţie de 4 500 şi un potenţial de ionizare de la 12 eV.

Aczel şi al. [24] au folosit această tehnică pentru caracterizarea compuşilor aromatici din produşii de la lichefierea cărbunilor şi au detaliat [25] o metodă de calcul cu ajutorul unui computer IBM model 1801 folosit în spectrometria de masă cu voltaj scăzut şi rezoluţie mare.

În general metodele de separare chimică, cum ar fi aducţia cu uree, sînt din nou studiate în laboratoarele din Europa. O serie de lucrări ale lui Kiseliev şi colab. [26—29] se ocupă de determinarea hidrocarburilor parafinice în fracţiuni petroliere folosind aducţia cu uree şi sitele moleculare.

Tot între metodele chimice se pot încadra lucrările lui Gadeken [30], care a folosit brom marcat cu izotopi pentru a determina urmele de nesaturate în alcani, cu o eroare medie relativă de 2,72% pentru a determina $9{,}1 \times 10^{-5}$—$6{,}4 \times 10^{-8}$ mM de olefină.

Turiyan ş. a. [31] au modificat metoda de etoxi-mercurizare pentru a determina nesaturatele în compuşii organici, iar Rogers [32] citează o determinare entalpimetrică cu o eroare medie de 1—2%, măsurînd căldura dezvoltată în cursul unei hidrogenări catalitice pe Pd.

Cea mai mare răspîndire o au aşa-numitele metode combinate. Astfel, combinaţii dintre metodele cromatografice de separare cu metodele spectrale sau alte procedee de identificare, sînt utilizate atît pentru caracterizarea tipurilor de hidrocarburi din fracţiunile petroliere, cît şi pentru componenţii individuali.

Recent Runge ş. a. [41] au elaborat o metodă analitică complexă pentru amestecurile de hidrocarburi cu interval de fierbere 160—250°C, care combină cromatografia pe coloană, cromatografia de gaze şi cea în strat subţire cu spectroscopia în I.R.

Astfel, pentru separarea hidrocarburilor aromatice de cele alifatice, s-a folosit cromatografia de repartiţie pe gel de silice B, iar pentru separarea alcanilor de alchene s-a folosit cromatografia de repartiţie pe supergel impregnat cu anilină. Pentru identificarea grupelor CH_3, CH_2 şi CH precum şi a atomilor de carbon cuaternari s-a folosit spectrometria în I.R.

Arich şi al. [33] au combinat cromatografia lichid-lichid cu cromatografia gaz-lichid pentru a separa fracţiunea de motorină în mai mult de 400 de componenţi, identificabili la concentraţii de peste 0,02%. Spasov [34] pledează pentru combinarea cromatografiei de adsorbţie pe site moleculare, urmată de spectrometria de masă pentru stabilirea com-

poziției totale pe grupe de hidrocarburi aunor fracțiuni medii de petrol. Folosind cromatografia de adsorbție, deparafinarea cu uree și spectroscopia moleculară, a efectuat o analiză structurală detaliată și a reușit, într-un grad destul de avansat, să determine cantitativ conținutul de hidrocarburi individuale. Oelert [35] prezintă determinarea grupelor structurale din amestecuri de hidrocarburi cu punct de fierbere ridicat și din fracțiuni de petrol, bazată pe spectroscopie în I.R., R.M.N. și analiză elementară.

Pentru a determina hidrocarburile acetilenice în gaze de cracare Ilin ș.a. [36] au folosit cromatografia de gaze urmată de spectrometria în U.V. și spectrometria de masă. Berthold și colaboratorii [37] au patentat o metodă prin care grupele structurale complexe sînt determinate utilizînd o combinație formată din determinarea greutății moleculare, analiză elementară, R.M.N. de mare rezoluție și cromatografie.

Metoda analizei termice ne este în parte cunoscută prin determinările calorimetrice care se efectuează curent la analiza produselor petroliere.

În ultima vreme a început să fie aplicată la analiza produselor petroliere și analiza termică diferențială precum și cea termică gravimetrică dar și calorimetria diferențială. Astfel Kalmuțchi, G., Niculescu și Kalmuțchi, V., [38] determină stabilitatea termică a dialchilditiofosfaților de zinc în funcție de lungimea radicalului alchilic din moleculă și unele modificări de structură, folosind analiza termică. Savu, Giavarini și Pochetti [39] determină parafinicitatea uleiurilor cu ajutorul analizei termice diferențiale iar Giavarini și Pochetti [40] folosesc calorimetria diferențială la analiza parafinei, a uleiurilor lubrifiante, a uleiurilor combustibile și a bitumurilor.

În această scurtă trecere în revistă nu s-au putut aminti toate metodele instrumentale care concură în prezent la analiza produselor petroliere, dar se poate afirma că metodele instrumentale cîștigă din ce în ce mai mult teren datorită rapidității cu care se efectuează analiza unor produse complexe și a preciziei metodelor. De aceea considerăm indicată promovarea mai intensă a introducerii metodelor de analiză instrumentală în toate rafinăriile și o intensificare a acțiunii de standardizare a metodelor instrumentale pentru analiza produselor petroliere.

Bibliografie

1. Powell, D. L., Darland, E. I., Williams, T. R., Anal. Lett. 4, 1971, p. 479.
2. Puşkina, R. A., Kuklinskii, A. Y., Chem. Tehnol. Topl. i Masel **16**, nr. 3, 1971, p. 55.
3. Luther, H., Oelert, H. H., Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem, **24**, 1971, p. 216.
4. Muntean, I., Moşescu, N., Popescu, R., Stejaru, D., Chim. Anal., Bucureşti, **1**, 1971, p. 172.
5. Ţiţeica, R., Moşescu, N., Kalmuţchi, G., Lucrările celei de a 4-a Conferințe Republicane de chimie-fizică generală și aplicată, București, Septembrie 1974. Rev. Roumaine Phys. **20**, nr. 5, 1975, p. 436.
6. Trogolo, C., Riv. Combust. **25**, 1971, p. 502.
7. Robinson, J. W., Truitt, D., Spetrosc. Lett. **2**, 1969, p. 203.
8. Esparza, C., Maria, de J., Aceves P. P., Manjarrez A., Rev. Inst. Mex. Petrol., **3**, 1971, p. 52.
9. Foster, R., Twiselton, D. R., Rec. Chim. Pays Bas, **89**, 1970, p. 325.
10. Herington, E. F. G., Lawrensen, I. J., Ing. Quim. (Mexico City), **15**, 1970, p. 36.
11. Casu, B., Riv. Combust., **25**, 1971, p. 404.
12. Lindeman, L. P., Adams, J. Q., Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1245.
13. Adams, J. Q., Lindeman, L. P., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr., **17**, C4, 1972.
14. Yamazaki, M., Takeuchi, T., Matsushita, K., Kogyo Kagaku Zasshi **74**, 1971, p. 656.
15. Clutter, D. R., Petrakis, L., Stenger, R. L., Jensen R. K., Lett. R. G. Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr. **16**, A 97. 1971, Clutter D. R., Petrakis L., Jenson R. K., Ibid., **17**, C 19, 1972.
16. Wallaert, B., Chim. Ind. Genie Chim. **104**, 1971, p. 1531.
17. Medvedev, F. A., Polikova, A. A., Hmelniţki, R. A., Tr. Vses. Nauk. Issled. Inst. Pereb. Nefti, 1970, p. 402.
18. Hippe, K. G., Beckey, H. D., Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem., **24**, 1971, p. 620.
19. Robinson, C. J., Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1425.
20. Kuras, M., Hala S., Ropa Uhle **11**, 1969, p. 657.
21. Kuras, M., Hala, S., Ropa Uhle **13**, 1971, p. 76.
22. Kuras, M., Hala, S., Ropa Uhle **13**, 1971, p. 244.
23. Juguin, J., Boulet, R., Method. Phys. Anal., **6**, 1970, p. 337.
24. Aczel, T., Foster, J. Q., Karchmer, J. H., Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr., **13**, 8 1969, p. 8.
25. Aczel, T., Allan, D. E., Harding, J. H., Knipp, E. A., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 341.
26. Kiselicv, W., Groşovska, M., Hofman, L., Rutkovska, M., Special W., Nafta (Katowice) **26**, 1970, p. 372.
27. Ibidem **27**, 1971, p. 19.
28. Ibidem **27**, 1971, p. 79.
29. Kiselicv, W., Kajdas, C., Fette, Seifen, Anstrichm., **73**, 1971, p. 4
30. Gadeken, O. C., Ayres, R. L., Rack, E. P., Anal. Chem. **43**, 1970, p. 1105.
31. Turian, Y. I., Malişev, A. M., Şcegrova, M. I., Şcerbakov, V. G., Jur. Anal. Him. **26**, 1970, p. 2250.
32. Rogers, D. W., Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1468.
33. Arich, G., Kikio, I., Longo, V., Chem. Ind. (Milano) **52**, 1970, p. 433.
34. Spasov, G., Him. Ind. (Sofia) 1970, p. 366.
35. Oelert, H. H., Z. Anal. Chem. **255**, 1971, p. 177.
36. Ilin, D. T., Zoria, L. A., Şudiakovski, G. M., Tolstobrova, S. A., Him. Prom., Moscova, **46**, 1971, p. 867.
37. Berthold, P., Bauerfeind, G., Richter, K., Patent R.D.G. 78394, Dec. 12, 1970.
38. Kalmuţchi, G., Niculescu, C., Kalmuţchi, V., Lucrările celei de a III-a Conferințe Na.ționale de Chimie Analitică, Braşov, România 22—26, Septembrie 1971, vol. IV. p. 317.
39. Savu, C., Giavarini, C., Pochetti, F., Petrol. Gaze, București, **21**, 1970, p. 117.
40. Giavarini, G., Pochetti, F., Lucrările celei de a 3-a Conferințe de chimie-fizică generală și aplicată, București, septembrie 1973, p. 355.
41. Runge, F., Wilde, G., Berthold, P. H., Seumel, H., J. Prakt. Chem. **312**, 1970, p. 55.
42. Beaven, G. H., Johnson, E. A., Wills, A. H., Miller, R. G. J., Molecular Spectroscopy, Heywood & Co. Ltd. London 1961.

* * *

brevet

METODĂ PENTRU DETERMINAREA SĂRURILOR METALICE ALE ACIZILOR DITIOFOSFORICI

BREVET R.S.R. nr. 58676

Invenția se referă la o metodă pentru determinarea structurii sărurilor metalice ale acizilor ditiofosforici, care sînt folosite ca aditivi amelioratori ai calității lubrifianților. Simpla determinare a conținutului de sulf, fosfor și metal nu **poate** înlocui determinarea structurii aditivilor, capabilă să creeze largi posibilități pentru studiul multilateral al acestora.

Metoda pentru determinarea structurii sărurilor metalice ale acizilor ditiofosforici, descrisă în brevet, dă posibilitatea separării, identificării și determinării cantitative a compușilor de bază rezultați la sinteza aditivilor, a compușilor secundari, precum și a produșilor lor de oxidare, prin cromatografie în strat subțire a soluției substanței de analizat.

Metoda prezintă următoarele avantaje:

— permite determinarea structurii sărurilor acizilor ditiofosforici în mod operativ și cu mare precizie;

— este simplă, necesitînd un volum relativ mic de lucru;

— se folosesc developanți accesibili și un revelator universal care permite identificarea componenților din aditiv.

Dosar nr. 68.262
Data înregistrării: 23.09.1971
Data publicării: 30.06.1975

Int. cl.: G 01 N 31/04
G 01 N 31/06
Cl.: 42 1, 3/02

Autori:
Dr. chim. George Kalmuţchi
Chim. Gheorghe Iordache
Chim. Valeria Teodorescu
Chim. Venera Kalmuţchi

Titular:
Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice-Ploiești

DIDINA OPRESCU
ȘTEFAN IMREH
MARIA BRĂILOI
DOINA BUCUR

Complecși tiocianatocromici în analiza chimică

Determinarea spectrofotometrică a scopolaminei cu analogii sării lui Reinecke

D.C. 543.42.062;547.94

A new spectrophotometric method has been worked out for the determination of scopolamine in form of Scopolamine H [$Cr(NCS)_4$-(p-Toluidine)$_2$]. The product obtained dissolved in a methanolacetone (3:1) mixture has been photometered at $\lambda = 550$ nm. This method allows to determine scopolamine in the concentration field of 0.16—1.00 mg/cm^3 by using the equation of the regression line established experimentally as standard line. The results of the statistical calculus are also given.

Scopolamina ($C_{17}H_{21}NO_4$) este un alcaloid mult răspîndit în diferite specii de plante din familia solanaceelor. Scopolamina-bază este insolubilă în apă și din această cauză se utilizează bromhidratul de scopolamină care este o pulbere cristalină solubilă în apă și insolubilă în eter. Substanța are acțiune parasimpatolitică care se deosebește de atropină prin acțiunea sa sedativă asupra sistemului nervos central și prin intensitatea acțiunii anticolinergice.

Avînd în vedere importanța ei din punct de vedere farmaceutic, autorii și-au propus determinarea ei cantitativă.

Literatura de specialitate indică în acest sens metode volumetrice [1—2], colorimetrice [3—6] și cromatografice [7—8] de determinare.

Este cunoscut că complecșii tiocianatocromici (III), ca $K_3[Cr(NCS)_6]$, sarea Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4 \cdot (NH_3)_2]$ [9] și analogii săi de tipul: $[Cr(NCS)_4$ (amină)$_2]^-$ [10—12], în care amina = anilina, p-toluidina, benzilamina etc., formează cu diferite N-baze săruri greu solubile.

Dintre analogii sării Reinecke s-a folosit pentru determinarea scopolaminei analogul: p-toluidină H[$Cr(NCS)_4$ (p-toluidină)$_2$], reactivul fiind preparat după metoda propusă de V a r h e l y i - G ă n e s c u [11].

Luîndu-se în considerare faptul observat experimental, că compusul format prin precipitarea scopolaminei este insolubil în apă, iar dizolvat în solvenți organici polari dă soluții stabile de culoare roșie-violacee, s-au determinat condițiile optime de precipitare și fotometrare în vederea determinării cantitative a acestui alcaloid. Compoziția compusului greu solubil corespunde formulei: scopolamină H[$Cr(NCS)_4$ (p-toluidină)$_2$] și a fost confirmată prin determinarea cromului sub formă de Cr_2O_3 și a sulfului sub formă de $BaSO_4$. Compusul conține teoretic 6,48% Cr, iar practic s-a determinat 6,38% Cr. Conținutul teoretic de sulf este de 15,97%, iar practic s-a determinat 16,08% S.

Partea experimentală

8—50 mg scopolamină (sub formă de bromhidrat sau clorhidrat) conținute în 15—60 cm^3 soluție apoasă au fost precipitate într-un pahar Berzelius cu o soluție alcoolică 2% de reactiv care se adaugă în picături și sub agitare continuă, pînă cînd soluția supernatantă are o coloratie slab roz. După un repaos de 15—20 min precipitatul roz-violaceu se filtrează

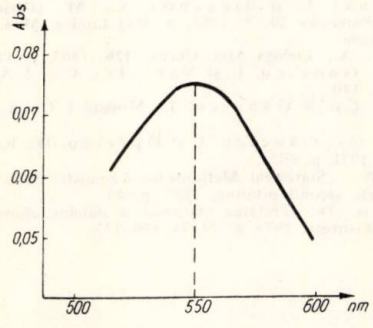


Fig. 1. Spectrul de absorbție al compusului scopolamină H[$Cr(NCS)_4$ (p-toluidină)$_2$] în amestecul metanol — acetonă (3:1).

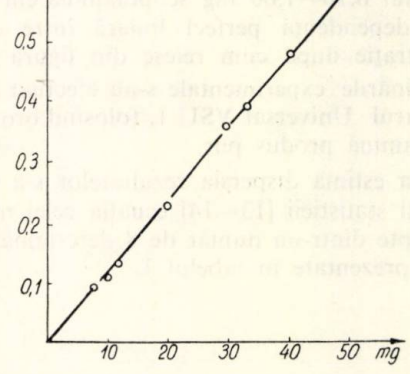


Fig. 2. Verificarea legii Lambert-Beer pentru compusul scopolamină H[$Cr(NCS)_4$ (p-toluidină)$_2$] în amestecul metanol — acetonă (3:1).

pe un creuzet filtrant G_3 sau G_4 și se spală cu o soluție de etanol 20% pînă cînd filtratul este perfect incolor. Precipitatul se dizolvă în amestecul metanol — acetonă (3 : 1) într-un balon cotat de 50 cm³. Extincția soluției se măsoară folosind o cuvă de 10 mm la o lungime de undă de 550 nm, unde absorbția este maximă, așa cum reiese din figura 1.

Pentru trasarea spectrului de absorbție s-a folosit spectrofotometrul UNICAM SP 8 000. Măsurarea extincției se face în primele 15—20 min de la dizolvarea probei, timp în care aceasta rămîne constantă. Coeficientul molar de extincție $\varepsilon = 179{,}61\ cm^{-1}.mol^{-1}$.

S-a determinat domeniul de concentrație în care se respectă legea Lambert-Beer și s-a constatat că în intervalul 0,16—1,00 mg scopolamină/cm³ soluție există o dependență perfect liniară între extincție și concentrație după cum reiese din figura 2.

Determinările experimentale s-au efectuat la spectrofotometrul Universal VSU 1, folosind bromhidrat de scopolamină produs pur.

Pentru a estima dispersia rezultatelor s-a calculat cu ajutorul statisticii [13—14] ecuația celei mai probabile drepte dintr-un număr de 8 determinări experimentale prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE FOLOSITE LA CALCULAREA ECUAȚIEI DREPTEI DE REGRESIE

mg scopolamină în 50 cm³ sol. X	Extincția soluției Y	Rezultate
8	0,096	$n = 8$ $Y = A_0 + A_1X$
10	0,120	$A_0 = \frac{\Sigma X^2 \Sigma Y - \Sigma X \Sigma XY}{n\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$
12	0,140	
20	0,238	
30	0,359	$A_1 = \frac{n\Sigma XY - \Sigma X \Sigma Y}{n\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$
33	0,386	
40	0,476	
50	0,592	$Y = 0{,}0006752 + 0{,}01183.X$ (1)

Folosind ecuația dreptei de regresie (1) ca dreaptă etalon, s-au efectuat o serie de determinări cantitative a scopolaminei; rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 2.

Metoda a fost aplicată pentru determinarea scopolaminei din soluții apoase injectabile (0,25 mg) conținutul de scopolamină corespunde în acest caz indicației Farmacopeei Române ediția VIII-a București, 1965.

Pentru prelucrarea statistică a datelor experimentale s-au efectuat 10 determinări cu aceeași cantitate de substanță. Rezultatele calculului statistic sînt prezentate în tabelul 2. Din aceste date reiese că noua metodă de determinare a scopolaminei este exactă, precisă și cu o probabilitate de 95% nu este afectată de erori sistematice.

Concluzii

Din lucrare rezultă că analogul Reinecke *p*-toluidin $H[Cr(NCS)_4(p\text{-toluidin})_2]$ poate fi utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a scopolaminei în domeniul de concentrație 0,16—1,00 mg/cm³ la $\lambda = 550$ nm, metoda fiind exactă, precisă și nefiind afectată de erori sistematice.

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA BROMHIDRATULUI DE SCOPOLAMINĂ CA ATARE ȘI DATELE PRELUCRĂRII STATISTICE

Scopolamină, luată	Scopolamină, mg	Găsit, %	Eroare față de $\bar{X}$ *	Date statistice **
10,000	10,002	100,02	−0,06	$A = 10{,}000$ mg; $\bar{X} = 10{,}052$ mg
16,000	16,088	100,55	+0,47	$S^2 = 1{,}572.10^{-2}$; $S = 1{,}254.10^{-1}$
26,000	25,970	99,88	−0,20	$S_{\bar{x}} = 3{,}965.10^{-2}$; $t = 1{,}31$
35,000	34,930	99,88	−0,28	$P = 95\%$; $t_{(P,\ n-1)} = 2{,}26$; $t < t_{(p)}$
47,000	47,080	100,17	+0,09	$\bar{X} - t.S_{\bar{x}} \leqslant A \leqslant \bar{X} + t.S_{\bar{x}}$ $9{,}952 < 10 < 10{,}142$

* $\bar{X} = 100{,}08$; ** s-au efectuat 10 determinări a 10,000 mg scopolamină

Bibliografie

1. Ionescu, A., Popescu, C., Bull. Soc. Chim. Biol., **17**, 1935, p. 671.
2. Reiss, R., Z. Analyt. Chem., **167**, 1959, p. 17.
3. Ashley, M. G., J. Pharm. Pharmacol., **4**, 1952, p. 181.
4. Del Pozo, A., Galenica Acta, Madrid, **2**, 1, 1949, p. 7.
5. Robinson, R. H., J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., **41**, 1952, p. 392.
6. Vitali, D., Z. Analyt. chem., **20**, 1881, p. 563.
7. Fuller, W. C. și Gibsod, M. R., J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., **41**, 1952, p. 263.
8. Soczewienki, E. și Bicganowska, M., (Dissert. Pharmac. Pharmacol. Warszawa **20**, 5, 1968, p. 581) Lublin, Med. Acad. Dep. oz. Inorg. Chem.
9. Reinecke, A., Liebigs Ann. Chem., **126**, 1863, p. 114.
10. Ripan, R., Gănescu, I. și Varhelyi, Cs., Z. Anorg. Chem., **357**, 1968, p. 140.
11. Varhelyi, Cs. și Gănescu, I., Monats. f. Chem., **98**, 2, 1967, p. 472.
12. Varhelyi, Cs., Gănescu, I. și Oprescu, D., Rev. Roumaine Chim., **16**, 5, 1971, p. 695.
13. Jouden, W., „Statistical Methods for Chemists" John Wiley & Sons Inc. New-York, second printing, 1955, p. 40.
14. Ceaușescu, D., Tratarea statistică a datelor chimice analitice, Ed. tehnică, București, 1973, p. 79, 94, 159, 173.

GHEORGHE BALICA
ILEANA VLĂDOIU

Noi aplicații a unor derivați ai (oxinei) 8-hidroxichinolinei în chimia analitică.

IV. Contribuții la identificarea PAH-ului prin cromatografia pe hîrtie*

D.C. 543.544.42

The authors have worked out a new method for PAH identification by paper chromatography, by using the 8-hydroxiquinoline-5-sulphonic acid at 0.5% in alkaline solutions of potassium and sodium hydroxide at 5%. The sensibility limit (10 μg/ml) as well as the Rf value as a function of the working conditions have been determined.

Dintre substanțele mult utilizate în explorări renale, respectiv pentru determinarea clerance-ului tubular, face parte și PAH-ul (acidul *p*-aminohipuric) sub formă de sare de sodiu, cunoscut și sub denumirile de Renotest sau Nefrotest [1—2]. Pentru identificarea PAH-ului literatura recomandă, în special, metode prin cromatografia pe hîrtie sau în strat subțire [3]. Metodele cromatografice au la bază diverse reacții de culoare. Reacția de culoare cu reactivul Ehrlich (*p*-dimetilaminobenzaldehidă) este mult utilizată [4,5].

În scopul identificării PAH-ului literatura mai menționează și metode fluorometrice [6]. Cu toate acestea literatura nu este bogată în indicații cu privire la identificarea și dozarea PAH-ului fapt ce a constituit o primă premisă pentru abordarea altor metode de identificare.

Avînd în vedere unele cercetări anterioare privitoare la folosirea oxinei ca reactiv de identificare [7—11], autorii și-au propus să folosească derivații oxinei și la identificarea PAH-ului

Separarea cromatografică a PAH-ului s-a efectuat pe hîrtie Whatman nr. 2 folosind ca developant amestecul, alcool *n*-butilic — acidacetic — apă (50—10—40). Acidul *p*-aminohipuric separat prin cromatografie a fost identificat prin tratare cu o soluție de azotit de sodiu și acid clorhidric, cînd se formează sarea de diazoniu corespunzătoare, care prin cuplare ulterioară cu acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic în soluție alcalină formează pete colorate în roșu aprins de oxocoloranți ai oxinei sulfinate.

Partea experimentală

Reactivii necesari

— Alcool *n*-butilic
— Acid acetic glacial

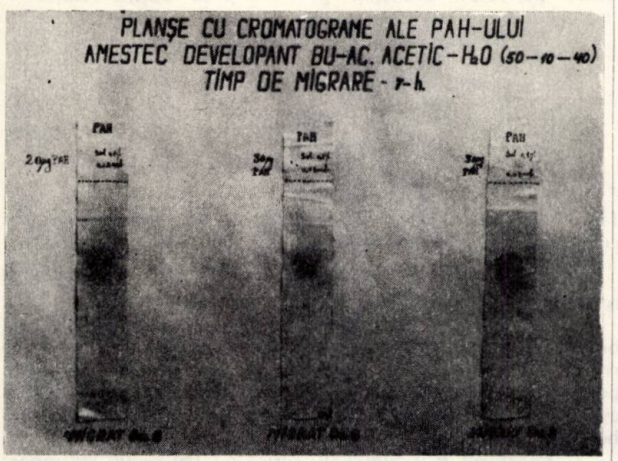


Fig. 1

— Soluție de acid clorhidric 5%
— Soluție de azotit de sodiu 0,5% proaspăt preparată
— Soluție 0,5% acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic în hidroxid de sodiu sau de potasiu 5%
— Soluție alcoolică de PAH 0,1%

Modul de lucru

Cromatografia s-a efectuat în vase de cromatografie originale tip Chropa — varianta descedentă. Din hîrtie Whatman nr. 2 s-au tăiat benzi de 30×6 cm pe care s-au aplicat cu ajutorul unei micropipete volume de 0,02—0,04 ml din soluția alcoolică de PAH. Benzile s-au uscat la aer timp de 2 min și apoi 3 min la etuvă la 50—60 °C. După aceea s-au developat cu amestecul de solvenți menținuți timp de 7 ore. Saturarea atmosferei din vasul de cromatografiere s-a efectuat cu stratul inferior al amestecului de solvenți, iar stratul superior s-a folosit ca developant. Benzile s-au scos după 7 ore, s-au uscat la aer, apoi 2—3 min la etuvă la 50—60 °C. În continuare s-au fixat pe o baghetă de sticlă cu ajutorul unor cleme și s-au supus următorului tratament: s-au pulverizat cu o soluție de acid clorhidric 5%, apoi cu o soluție de azotit de sodiu 0,5%, cînd au apărut pete de culoare slab gălbuie; în final s-au pulverizat cu soluția alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, cînd au apărut pete de culoare roșu aprins. Cromatogramele obținute sînt prezentate în figura 1.

Concluzii

În această lucrare se prezintă realizarea unei noi reacții de culoare pentru identificarea PAH-ului prin cromatografia pe hîrtie, prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic. S-a determinat limita de sensibilitate de 10 μg PAH/ml. S-a determinat valoarea *Rf* în funcție de condițiile de lucru (~ 0,55). Acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic prezintă avantajul că este un reactiv foarte stabil în timp.

Bibliografie

1. H' Harper — Precis de Biochimie Paris, 1969, p. 400
2. Badiér I. și Mallein, R., Manuel de Biochimie pratique. Paris, 1968, p. 293—294.
3. Hais I. M. și Macék K., Cromatografie pe hîrtie, traducere din limba cehă, București 1960, p. 400—402.
4. Kelemen, F., Tamos, B., Halmagi, D., Biochem. J. **47**, 1950, p. 138.
5. Knobloch, K., Physikalisch. Chemische, Vitamin, Bestimmungsmethoden Akademie, Verlag Berlin 1963 p. 342—343.
6. Weichert, R., Acta. Chem, Scand. **8**, 1954, p. 1542.
7. Balica Gh. și Ștefan, H., Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 390.
8. Balica, Gh. și Vărzaru, A., Rev. Chim. **25**, nr. 3, 1974, 249—240.
9. Balica, Gh. și Deaconeci, El., Contribuție la identificarea prin cromatografie pe hîrtie a unor sulfonamide heterociclice (neoxazolul și sulfametin) (sub tipar).
10. Balica, Gh., Contribuții la identificarea prin cromatografie pe hîrtie a PAS-ului (sub tipar).
11. Balica, Gh. și Vărzaru, A., Rev. Chim., **24**, nr. 12, 1973, p. 1001.

* Nota III, Rev. Chim. **25** nr. 3, 1974, p. 249

▲ ▲ ▲

perfecționare profesională

sinteze de inginerie chimică

Începînd cu anul 1976, Revista de chimie își propune să prezinte în cadrul acestei rubrici materiale sintetice destinate perfecționării profesionale a inginerilor și tehnicenilor chimiști din cercetare, proiectare, exploatare și învățămînt.
Se va urmări o tematică variată care să prezinte interes pentru un cerc cît mai larg de cititori.
Cu acest număr se deschide ciclul „Sinteze de inginerie chimică"

Reactoare chimice în sistem omogen

1. Introducere în teoria reactoarelor chimice în sistem omogen: clasificare, modele matematice

Ingineria reactoarelor chimice reprezintă un domeniu de un interes din ce în ce mai mare, dat fiind rolul deosebit de important al performanței acestor utilaje asupra economicității întregului proces chimic industrial.

Fenomenele care se desfășoară într-un reactor chimic sînt deosebit de complexe, peste reacția chimică propriu-zisă suprapunîndu-se procesele fizice de transfer de moment, de masă și de căldură. În scopul proiectării corecte sau a efectuării unor cercetări în vederea operării sau optimizării procesului chimic în ansamblu, trebuiesc stabilite legile fizice ale fenomenelor elementare componente, exprimate prin modelul matematic al reactorului chimic. Numai cunoscînd aceste legi inginerul chimist este capabil să dea un răspuns diferitelor probleme, cum ar fi: viteza procesului chimic, alegerea tipului de reactor, dimensionarea lui, optimizarea condițiilor de operare etc.

În cele ce urmează se vor preciza ecuațiile matematice ale reactoarelor omogene și se va exemplifica modul de utilizare al lor pentru soluționarea diferitelor probleme de proiectare sau operare.

Pentru început, este necesară o clasificare a acestor utilaje; luînd în considerație două criterii mai importante: regimul de circulație și continuitatea procesului [1] rezultă schemele de clasificare din tabelul 1. Pentru desemnarea tipurilor de reactoare, vor fi utilizate în continuare simbolurile din tabelul 1.

Modelul matematic general al unui reactor chimic este constituit din: a) ecuații de bilanț de materiale, specifice transferului de masă; b) ecuații de bilanț termic, specifice transferului de căldură; c) ecuații de curgere, specifice transferului de moment și d) ecuația vitezei de reacție. Scrise într-un mod general în coordonate carteziene, aceste ecuații sînt de forma:

$$\text{a)}\quad \frac{\partial C}{\partial t} + v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D\nabla^2 C - v_R(C, T, P) \qquad (1)$$

$$\text{b)}\quad \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + vy \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{\rho\ c_p}\left[\lambda\nabla^2 T - \sum_{k=1}^{r} v_{R_k} \nabla H_{R_k} + K \cdot s_v\ (T_r - T)\right] \qquad (2)$$

În ecuațiile de mai sus se observă existența termenilor specifici regimului nestaționar $\left(\frac{\partial C}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial t}\right)$, ai transferului convectiv $\left(v_x \frac{\partial C}{\partial x}, v_x \frac{\partial T}{\partial x}\right)$, ai transferului difuzional $(D\nabla^2 C)$ sau conductiv $(\lambda\nabla^2 T)$, ai reacțiilor chimice $\left(v_R, \Sigma v_{R_k} \nabla H_{R_k}\right)$ și transferului termic prin peretele reactorului $(K \cdot s_v (T_r - T))$.

c) Ecuațiile de curgere sînt utilizate mai ales sub forma ecuației de variație a presiunii, de exemplu ecuații tip Fanning:

$$\frac{dP}{dz} = f\ (v, \rho, \eta, d, l \text{ etc.}) \qquad (3)$$

d) În sfîrșit ecuațiile cinetice sînt funcții de forma:

$$v_R = v_R\ (C, T, P) = k \cdot f\ (C) = k_0\, e^{-\frac{E}{RT}} f(C) \qquad (4)$$

A. *Reactoare izoterme.* Ecuațiile generale de mai sus pot fi particularizate pentru fiecare tip de reactor [1–3]; se va considera mai întîi situația izotermă cea mai simplă.

1. *Reactor DC* cu recirculare. Introducînd următoarea simplificare în ecuația (1): $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0$ (amestecare perfectă), atunci și $\nabla^2 C = 0$ și se obține relația:

$$\frac{dC_A}{dt} = -v_R \qquad (5)$$

sau, după integrare:

$$t = -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{v_R} \qquad (6).$$

Ținînd seama de legea de variație a concentrației C_{A0} cu conversia reactantului principal A:

$$C_A = C_{A0}\ (1 - x_A) \qquad (7)$$

rezultă ecuația (8), tabelul 2.

2. *Reactorul SC.* Ecuația acestui reactor provine din relația bilanțului de materiale pentru un reactor cu recirculare în regim tranzitoriu (fig. 1) – ecuația (9), tabelul 2 – care poate fi concretizată pentru diverse situații; de exemplu dacă evacuarea este discontinuă, $D_{te} = 0$ etc. (ecuația (10), tabelul 2).

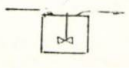
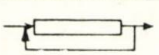
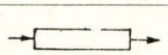
3. *Reactorul R.* Ecuația (9) scrisă pentru regim staționar:

$$D_t(C_{Ao} - C_A) = v_R\ V \qquad (11)$$

duce la expresia (12) – tabelul 2 – care este ecuația reactorului *R* izoterm.

Tabelul 1

CLASIFICAREA REACTOARELOR OMOGENE DUPĂ CONTINUITATEA PROCESULUI ȘI REGIMUL DE CIRCULAȚIE

Continuitate	Regim de circulație	Simbol	
Discontinuu	Recirculație		DC
Semicontinuu	Recirculație		SC
Continuu	Recirculație		R
	Recirculație externă		Re
	Deplasare		D

Tabelul 2

ECUAȚIILE CARACTERISTICE REACTOARELOR OMOGENE

Tipul reactorului	Ecuația caracteristică pentru reactorul izoterm	Ecuațiile reactorului neizoterm	Observații
DC	$t = C_{A_o} \int_o^{x_A} \frac{dx_A}{v_R}$ (8)	$\frac{dx_A}{dt} = \frac{v_R(x_A, T)}{C_{A_o}}$ (14) $m_t \bar{c}_{pm} \frac{dT}{dt} + N_{A_o} \Delta H_R \frac{dx_A}{dt} =$ $= KS_T(T_r - T)$ (16)	
SC	$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} =$ $D_{v_o} C_{A_o} - D_{ve} C_A - v_R \cdot V$ (9)	$\frac{d(VC_A)}{dt} = D_{v_o} C_{A_o} - v_R V$ (10) $m_t \bar{c}_{pm} \frac{dT}{dt} + D_m \bar{c}_{pm}(T - T_o) +$ $+ \Delta H_R \cdot v_R \cdot V = KS_T(T_r - T)$ (17)	Valabile pentru cazul cu evacuare discontinuă.
R	$\bar{t}_R = \frac{V}{D_v} = C_{A_o} \frac{\Delta x_A}{v_R}$ (12)	$x_A = \frac{v_R(x_A, T)}{D_{MA_o}} \cdot V$ (21) $D_m \bar{c}_{pm}(T - T_o) + D_{MA_o} \Delta H_R \cdot x_A =$ $= KS_T(T_r - T)$ (22)	
D	$\bar{t}_D = \frac{V_r}{D_v} = C_{A_o} \int_o^{x_A} \frac{dx_A}{v_R}$ (13)	$\frac{dx_A}{dz} = \frac{S \cdot v_R(x_A, T)}{D_{MA_o}}$ (24) $\sum D_{Mi} c_{pi} \frac{dT}{dz} + D_{MA_o} \Delta H_R \frac{dx_A}{dz} =$ $= K \cdot \pi \, d(T_r - T)$ (25)	

4. *Reactorul D.* Considerînd deplasare totală (curgere tip piston) se pot introduce următoarele condiții simplificatoare în ecuația (1): $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ (proces continuu); $v_x = v_y = 0$ (curgere unidirecțională); lipsa amestecării axiale: $D\nabla^2 C = 0$. Se ajunge la relația:

$$v_z \frac{dC_A}{dz} = -v_R \qquad (12)$$

din care se obține ecuația (13), tabelul 2.

Soluționarea ecuațiilor diferențiale se poate efectua analitic, dacă expresia vitezei de reacție este integrabilă sau, în caz contrar, grafic ori numeric (metode cu diferențe finite), așa cum se va arăta.

B. *Reactoare neizoterme.* Pentru descrierea matematică a proceselor neizoterme, mai frecvent întîlnite industrial, la ecuațiile de bilanț de materiale specifice fiecărui tip de reactor se adaugă și ecuații de bilanț termic. Se obțin astfel sisteme de ecuații, de obicei diferențiale, prin a căror soluționare rezultă variația temperaturii și a concentrațiilor în reactor. În cele ce urmează se va face abstracție de ecuația de variație a presiunii.

1. *Reactorul DC cu recirculare.* La ecuația caracteristică (5) scrisă sub forma (14), tabelul 2, se adaugă ecuația de bilanț termic:

$$\sum N_i \, c_{pi} \frac{dT}{dt} + \Delta H_R \cdot v_R \cdot V = KS_T(T_r - T) \qquad (15)$$

sau într-o altă exprimare, ecuația (16) tabelul 2.

În ecuațiile (15)–(16) primii termeni din stînga reprezintă variația căldurii sensibile a amestecului de reacție, următorii, căldura degajată sau consumată prin reacție, iar membrul drept reprezintă căldura transferată între sistemul de reacție și un agent termic extern.

2. *Reactorul SC.* Considerînd de exemplu cazul evacuării discontinue, ecuația de bilanț termic se poate scrie sub forma (17) tabelul 2, unde:

$$m_t = m_{t0} + D_m \cdot t \quad (18); \qquad V = V_o + \frac{D_m}{\rho} \cdot t \qquad (19)$$

$$v_R = k_0 \, e^{-E/RT} \cdot f(x_A) \qquad (20)$$

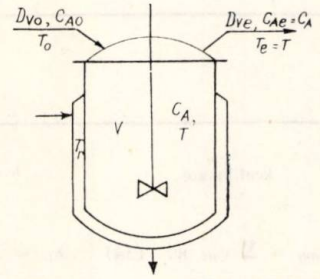


Fig. 1. Reactorul *R* în regim tranzitoriu.

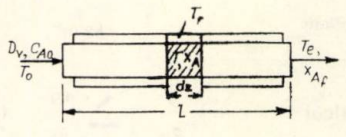


Fig. 2. Schema unui reactor cu deplasare.

3. *Reactorul R.* Ecuația caracteristică (12) se scrie sub forma (21), tabelul 2, iar cea de bilanț termic: (22).

4. *Reactorul D* (fig. 2). Și în acest caz ecuația reactorului izoterm se scrie sub o formă diferențială:

$$\frac{dV}{D_v} = \frac{S \cdot dz}{D_v} = C_{A0} \frac{dx_A}{v_R} \qquad (23)$$

sau (24), tabelul 2, la care se adaugă ecuația de bilanț termic (25).

În cazul mai multor reacții simultane, ecuația (24) se scrie pentru fiecare reacție în parte: $\frac{dx_k}{dz} = \frac{S \cdot v_{Rk}}{D_{MA_0}}$, iar în ecuația (25) termenul care reprezintă efectul termic global al reacției devine:

$$D_{MA_0} \sum_{k=1}^{r} \Delta H_{Rk} \frac{dx_k}{dz}$$

Sistemele de ecuații diferențiale de ordinul 1 obținute se pot soluționa recurgînd la tehnici numerice de calcul (de exemplu metodele cu diferențe finite de tip Euler, metoda iterativă, metoda Runge-Kutta etc.). Indicații asupra utilizării acestor metode se găsesc în lucrări de specialitate, [4, 5].

2. Exemplu de calcul al unui reactor izoterm

Pentru exemplificare se adoptă cazul unui reactor DC cu recirculare izoterm pentru efectuarea reacției:

$$\underset{A}{CH_3COOH} + \underset{B}{C_2H_5OH} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} \underset{R}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{S}{H_2O}$$

Reactanții se introduc la 20°C într-un raport molar A: B = = 1: 5. Reacția are loc la 100°C, catalizată de HCl. Se cer: a) durata de reacție; b) durata de încălzire și consumul de agent termic, (abur de 2 at); c) dimensionarea reactorului pentru prelucrarea a 4000 kg amestec de reacție. Reactorul este un recipient cu agitator și cu manta de încălzire. Date auxiliare de calcul după [6] sînt în tabelul 3.

Rezolvare

a) Durata de reacție se determină cu ajutorul relației (8), în care: $v_R = kC_A \cdot C_B - k'C_R C_S$. Pentru efectuarea integralei se exprimă concentrațiile funcție de conversie:

$C_A = C_{A_0}(1 - x_A)$

$C_B = C_{B_0} - C_{A_0}x_A = C_{A_0}(m - x_A)$

$C_R = C_{A_0}x_A$

$C_S = C_{A_0}x_A$, iar $v_R = kC_{A_0}^2(1 - x_A)(m - x_A) - k'C_{A_0}^2 x_A^2$

La echilibru, $v_R = 0$ și atunci:

$$K_e = \frac{k}{k'} = \frac{x_{Ae}^2}{(1 - x_{Ae})(m - x_{Ae})};$$

soluționînd această relație cu datele de mai sus, se obține $x_{Ae} = 0{,}9$. Deoarece pentru a atinge echilibrul, $t = \infty$, se propune o conversie de lucru mai mică decît cea de echilibru, de exemplu: $x_A = 0{,}9 \cdot x_{Ae} = 0{,}81$.

Expresia vitezei de reacție se mai poate scrie:

$$v_R = kC_{A_0}^2 \left[(1 - x_A)(5 - x_A) - \frac{1}{K_e} x_A^2\right] =$$

$$= k \cdot C_{A_0}^2 \cdot 0{,}657 \,[x_A^2 - 9{,}1\, x_A + 7{,}6] =$$

$$= kC_{A_0}^2\, 0{,}657\,(x_A - 8{,}15)\,(x_A - 0{,}92)$$

înlocuind în ecuația (8) se obține:

$$t = \frac{1}{kC_{A0}\, 0{,}657} \int_0^{0{,}81} \frac{dx_A}{(x_A - 8{,}15)(x_A - 0{,}92)}$$

Concentrația C_{A0} se determină printr-un calcul simplu de bilanț de materiale. Se determină mai întîi fracțiile de greutate:

$$w_A = \frac{M_A}{M_A + 5M_B} = 0{,}207; \quad w_B = 0{,}793.$$

Densitatea medie a amestecului calculată cu relația (26) este:

$$\rho_m = 750 \text{ kg/cm}^3$$

Volumul de reacție:

$V = m_t/\rho_m = 5{,}32$ m³. Atunci:

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{4000 \cdot 0{,}207}{M_A \cdot 5{,}32} = 2{,}6 \text{ kmol/m}^3 = 2{,}6 \text{ mol/l}$$

deci:

$$t = \frac{1}{4{,}76 \cdot 10^4 \cdot 2{,}6 \cdot 0{,}657} \cdot \frac{1}{7{,}23} \ln \frac{x_A - 8{,}15}{x_A - 0{,}92}\Bigg|_0^{0{,}81} = 344 \text{ min}$$

b) Bilanțul termic pentru perioada de încălzire se scrie astfel:

$$m_t \bar{c}_{p_m} \frac{dT}{dt} = K S_T (T_r - T) = Q_{tr} \qquad (27)$$

Separînd și integrînd se obține: $m_t \bar{c}_{p_m}(T - T_0) = Q_{tr} \cdot t_{înc.}$ (28)

Suprafața de transfer se determină din geometria reactorului, dacă se consideră $D = 1{,}8$ m, atunci din $V \simeq \pi \frac{D^2}{4} \cdot H$ rezultă $H = 2{,}08$ m și $S_T = \pi DH + \pi \frac{D^2}{4} = 14{,}3$ m².

Tabelul 3

DATE AUXILIARE DE CALCUL LA EXEMPLUL DE LA PCT. 2

Mărime	k, 1/min. mol.	k', 1/min. mol	ΔH_R, kcal/mol	n, rot/min	d, m	δ, m	r, kcal/kg
Valoare	$4{,}76\ 10^{-4}$	$1{,}63.10^{-4}$	4	300	0,4	5.10^{-3}	525

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR FIZICE

Constante	ρ, kg/m³	η, cP	c_{pm}, kcal/kg.grd	λ, kcal/m.h.grd
Relația de calcul	$\frac{1}{\rho_m} = \sum' \frac{w_i}{\rho_i}$ (26)	$\lg \eta_m = \Sigma y_i \lg \eta_i$ (33)	$c_{pm} = \Sigma\, c_{pi}\, w_i$ (34)	$\lambda_m = \Sigma \lambda_i\, w_i$ (35)
Valoare	750	0,9	0,671	0,142

Tabelul 5

VALORILE GRUPURILOR ADIMENSIONALE ŞI ALE COEFICIENTULUI GLOBAL K

Mărime	Re	Pr	Nu	α_i, $\frac{kcal}{m^2h.grd}$	$t_{pi} \simeq t_{pe}$ °C	α_e, $\frac{kcal}{m^2h.grd}$	K, $\frac{kcal}{m^2h.grd}$
Valoare	8.10^3	1,54	$3,9.10^3$	310	93	3900	276

Tabelul 6

DATE AUXILIARE DE CALCUL LA EXEMPLUL DE LA PCT. 3

Mărime	$m = \frac{P}{Cl_2}$	D_{Mo}, $\frac{kmoli}{h}$	t_o, °C	P, at	ΔH_{R_1}, $\frac{kcal}{mol}$	ΔH_{R_2}, $\frac{kcal}{mol}$	K, $\frac{kcal}{m^2h.grd}$
Valoare	4 : 1	4	200	2	−26,7	−44	25

Coeficientul global de transfer K se calculează cu relaţia:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_e}} \qquad (29)$$

unde α_i se obţine cu relaţia: $Nu = 0,36 \cdot Re^{2/3}Pr^{1/3}\left(\frac{\eta}{\eta_p}\right)^{0,14}$ (30)

valabilă pentru lichide în recipiente cu agitare [7, 8], în care:

$$Re = \frac{nd^2\rho}{\eta}; \quad Pr = \frac{c_{pm}\,\eta}{\lambda}; \quad Nu = \frac{\alpha D}{\lambda}$$

iar α_e, pentru vapori care condensează pe un perete este dat de expresia:

$$\alpha_e = \frac{\alpha'}{\sqrt[4]{H(t - t_{pe})}} \qquad [7-8] \qquad (31)$$

în care $\alpha' = 1,13\sqrt[4]{\frac{r\rho^2 g\lambda^3}{\eta}}$, valorile constantelor calculîndu-se la temperatura medie a filmului la condensat:

$$\frac{t_e + t_{pe}}{2}.$$

Temperatura peretelui se determină prin încercări din relaţiile parţiale de transfer termic:

$$q = \frac{Q}{A} = \alpha_e (t_e - t_{pe}) = \frac{\lambda_p}{\delta}(t_{pe} - t_{pi}) = \alpha_i (t_{pi} - t_i) \quad (32)$$

Deoarece t_i este variabilă, calculul trebuie făcut cu aproximaţie pentru o valoare medie $= \bar{t}_i = \frac{t_{i,o} + t_{i,f}}{2}$. Constantele fizice se iau ca valori medii ale amestecului de reacţie; calculate pentru temperatura medie din perioada de încălzire, $\bar{t}_i = \frac{20 + 80}{2} = 60°C$, au valorile din tabelul 4.

Înlocuind în relaţiile de mai sus se obţin rezultatele din tabelul 5. Durata de încălzire are deci valoarea:

$$t_{inc} = \frac{4000 \cdot 0,671 \cdot (100 - 20)}{276 \cdot 14,3 \cdot (119,6 - 60)} = 0,915 \text{ h} = 55 \text{ min.}$$

Consumul de abur pentru încălzire este:

$$G_1 = \frac{m_t \bar{c}_{p_m}(T - T_o)}{r} = \frac{4000 \cdot 0,671 \cdot 80}{525} = 410 \text{ kg}$$

Pentru perioada de reacţie se mai consumă o cantitate de abur:

$$G_2 = \frac{N_{A_o}\,\Delta H_r \cdot X_A}{r} = \frac{13800 \cdot 4 \cdot 0,81}{525} = 85 \text{ kg}$$

c) Volumul reactorului DC este funcţie de masa de reacţie. Volumul total se calculează din relaţia : $V = \varphi \cdot V_r$, unde φ este $\approx 0,7$. Deci $V_r = V/\varphi = \frac{5,32}{0,7} = 7,6$ m³, ceea ce înseamnă că înălţimea totală $H_t = V/\frac{\pi D^2}{4} = 3$ m.

3. *Dimensionarea unui reactor neizoterm.* Se va examina în continuare cazul unui reactor tubular de fabricare a clorurii de alil [6]. Se consideră următoarele reacţii:

$$\underset{(P)}{C_3H_6} + \underset{(Cl)}{Cl_2} \longrightarrow \underset{(ACl)}{C_3H_5Cl} + HCl$$

$$C_3H_6 + Cl_2 \longrightarrow \underset{(DCl)}{C_3H_6Cl_2}$$

care se produc cu următoarele viteze:

$$\left.\begin{aligned} v_{R_1} &= 3,33 \cdot 10^6\, e^{-\frac{15100}{RT}}\, p_P\, p_{Cl} \\ v_{R_2} &= 1,87 \cdot 10^2\, e^{-\frac{3810}{RT}}\, p_P\, p_{Cl} \end{aligned}\right\} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$$

Ţeava de reacţie este imersată într-o baie în care se găseşte etilen—glicol în fierbere, la temperatura de 200°C. Diametrul ţevii este 105/113 mm. Datele auxiliare de calcul sînt redate în tabelul 6.

Se propune determinarea prin calcul a următoarelor elemente: a) profilele de concentraţie şi temperatură în reactor; b) lungimea ţevii de reacţie; c) condiţiile optime de lucru.

Modelul matematic de la care se pleacă este constituit din sistemul de ecuaţii (24)—(25) adaptat pentru reacţii paralele. Pentru soluţionare se utilizează o metodă de calcul numeric relativ mai simplă, metoda Euler iterativă. În acest scop ecuaţiile se aranjează astfel:

$$\frac{dx_1}{dz} = f(x_1, x_2, T) \qquad (36)$$

$$\frac{dx_2}{dz} = g(x_1, x_2, T) \qquad (37)$$

$$\frac{dT}{dz} = h(x_1, x_2, T) \qquad (38)$$

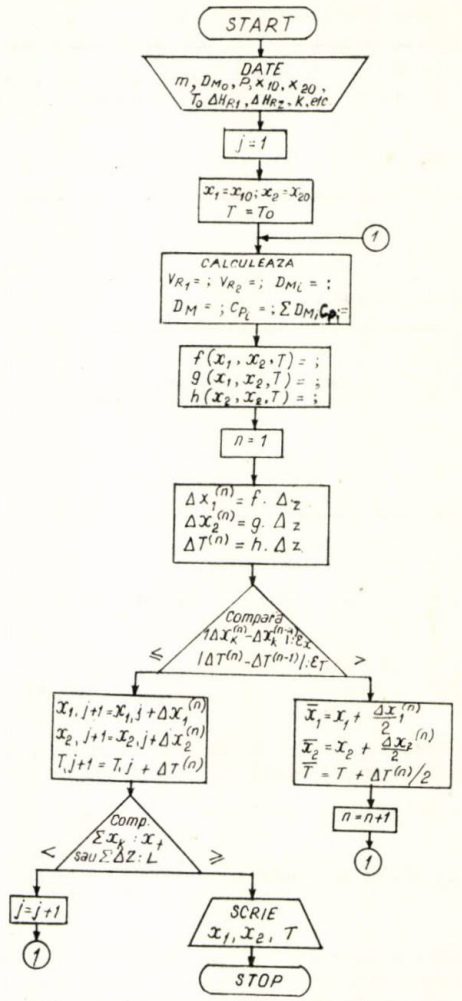


Fig. 3. Schema de calcul al reactorului D neizoterm prin metoda Euler iterativă.

a) Pentru determinarea profilelor de conversie şi temperatură se împarte reactorul în intervale de lungime Δz, iar calculele se efectuează pornind de la ecuaţiile de mai sus în succesiunea arătată în schema logică din figura 3. Oprirea calculului este condiţionată de atingerea lungimii de reactor L, sau a conversiei x_f propuse.

Se detaliază şi funcţiile ajutătoare:

a. 1) $p_i = y_i P = \dfrac{D_{M_i}}{D_M} P$ (39) în care D_{M_i} variază astfel:

$$D_{M_{Cl}} = D_{M_{Cl_0}} \cdot (1 - x_1 - x_2)$$

$$D_{M_P} = D_{M_{Cl_0}} \cdot (m - x_1 - x_2)$$

$$D_{M_{ACl}} = D_{M_{Cl_0}} \cdot x_1$$

$$D_{M_{DCl}} = D_{M_{Cl_0}} \cdot x_2$$

$$D_{M_{HCl}} = D_{M_{Cl_0}} \cdot x_1$$

$$D_M = D_{M_{Cl_0}} \cdot (m + 1 - x_2)$$

a. 2) Coeficientul global de transfer se determină cu relaţia clasică (29), în care α_i se obţine dintr-o relaţie Nu specifică curgerii prin ţevi, funcţie de regimul de curgere, iar α_e se calculează cu ecuaţii deduse pentru lichide în fierbere binecunoscute [7, 8].

a. 3) Căldurile specifice ale speciilor chimice sînt funcţii:

$$c_{p_i} = a + bT + cT^2 \qquad (30)$$

În cele de urmează se va exemplifica calculul primului pas.

Se alege $\Delta z = 1$ m

$$v_{R_1} = 3{,}33 \cdot 10^6 \; e^{-\frac{15100}{1{,}986.473}} \frac{1}{5} \cdot \frac{4}{5} \cdot 4 = 0{,}212 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$v_{R_2} = 1{,}87 \cdot 10^2 \; e^{-\frac{3810}{1{,}986.473}} \frac{16}{25} = 2{,}06 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$\Delta x_1 = \frac{v_{R_1} \cdot S}{D_{M_{Cl_0}}} = v_{R_1} \cdot \frac{\pi d^2}{4 D_{M_{Cl_0}}} = 0{,}212 \cdot \frac{8{,}65 \cdot 10^{-3}}{0{,}8} =$$

$$= 0{,}212 \cdot 10{,}8 \cdot 10^{-3} = 2{,}30 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta x_2 = \frac{v_{R_2} \cdot S}{D_{M_{Cl_0}}} = 2{,}06 \cdot 10{,}8 \cdot 10^{-3} = 2{,}23 \cdot 10^{-2}$$

$$\sum D_{M_i} c_{Pi} = D_{M_{Cl_0}} \cdot c_{pCl} + D_{M_{P_0}} \cdot c_{p_P} = \frac{4}{5} \cdot 8{,}6 +$$

$$+ 4 \cdot \frac{4}{5} \cdot 25{,}3 = 87{,}6 \text{ kcal/h. grd.}$$

$$\Delta T = \frac{1}{87{,}6} [0{,}8(26700 \cdot 2{,}30 \cdot 10^{-3} + 44000 \cdot 2{,}23 \cdot 10^{-2}) + 0] =$$

$$= 9{,}5 \text{ grd.}$$

$$\bar{x}_1 = \frac{2{,}30 \cdot 10^{-3}}{2} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{x}_2 = \frac{2{,}23 \cdot 10^{-2}}{2} = 1{,}115 \cdot 10^{-2}$$

$$\bar{T} = 473 + \frac{9{,}5}{2} = 477{,}75^\circ\text{K}$$

Rezultatele iteraţiilor următoare sînt redate în tabelul 7. Diferenţele dintre iteraţiile (2)–(3) fiind mici, se consideră corecte ultimele rezultate şi se trece la pasul următor de calcul. Reprezentînd grafic rezultatele se obţin curbe de variaţie a conversiei şi temperaturii în reactor de forma celor din figura 4.

b) Lungimea ţevii de reacţie se obţine din graficul conversie $= f(z)$. Se consideră lungimea practic necesară ţevii de reacţie cea pentru care conversia se apropie de valoarea de echilibru către care tinde asimptotic.

c) Condiţiile optime de lucru se determină efectuînd calculul reactorului în diverse condiţii parametrice de: tempe-

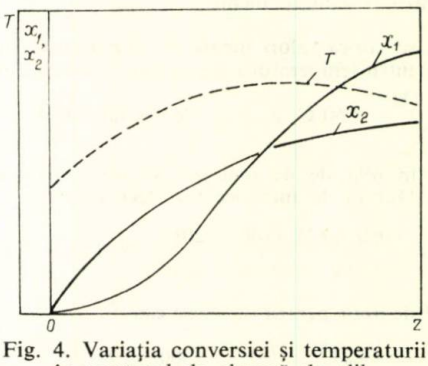


Fig. 4. Variaţia conversiei şi temperaturii în reactorul de clorură de alil.

Tabelul 7

REZULTATELE PARȚIALE DE CALCUL AL PRIMULUI PAS Δz

Nr. pas	Nr. iterației	v_{R_1}	v_{R_2}	Δx_1	Δx_2	ΔT	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{T}$
1	1	0,212	2,06	$2,30.10^{-3}$	$2,23.10^{-2}$	9,5	$1,15.10^{-3}$	$1,115.10^{-3}$	477,75
	2	0,254	2,14	$2,74.10^{-3}$	$2,31.10^{-2}$	9,4	$1,37.10^{-3}$	$1,155.10^{-3}$	477,70
	3	0,250	2,14	$2,70.10^{-3}$	$2,31.10^{-2}$	9,4			
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ratură inițială, raport molar, debit de alimentare, presiune etc., și prelucrînd rezultatele obținute după o metodă de optimizare (de exemplu punînd condiția ca o funcție obiectiv Z care reprezintă suma cheltuielilor de producție să fie minimă [9]). O importanță deosebită prezintă stabilirea regimului termic (intensitatea de răcire) astfel încît valoarea temperaturii maxime din reactor să nu depășească o valoare limită admisă impusă de caracteristicile tehnice și cinetice ale procesului de fabricație.

Notații

c_p — căldură specifică molară
c_{p_m} — căldură specifică masică
$\bar{c}_{p_m}$ — idem, valoare medie
C — concentrație molară
d — diametrul țevii sau al paletelor agitatorului
D — coeficient de difuzie; diametrul reactorului
D_m — debit masic
D_M, D_{Mi} — debite molare
D_v — debit volumetric
E — energia de activare
G — debit masic de abur
H — înălțimea reactorului
ΔH_R — căldura de reacție
k — constanta vitezei de reacție
k_o — factor preexponențial
K — coeficient global de transfer termic
K_e — constanta de echilibru
L — lungimea țevii de reacție
m — raport molar
m_t — masa de reacție
M — masa moleculară
n — turația agitatorului
N_i — cantitatea în moli ai speciei chimice i
Nu — criteriul Nusselt
p_i — presiune parțială
P — presiune totală
Pr — criteriul Prandtl
r — căldură latentă de vaporizare
Re — criteriul Reynolds
s_v — suprafață specifică de transfer termic, m^2/m^3
S — secțiunea țevii de reacție
S_T — suprafață de transfer termic
t — timp sau temperatură, °C
t_p — temperatura peretelui reactorului, °C
T — temperatură, °K
T_r — temperatura agentului termic extern, °K
v — viteză de curgere
v_R — viteza de reacție
V — volumul de reacție
V_r — volumul reactorului
w_i — fracții de greutate
x_A — conversia reactantului A
x, y, z — coordonate spațiale
y_i — fracții molare
α — coeficient parțial de transfer termic
δ — grosimea peretelui reactorului
εx, ε_T — eroarea admisă pentru calcul
λ — conductivitate termică
η — viscozitate dinamică
ρ — densitate

Indici

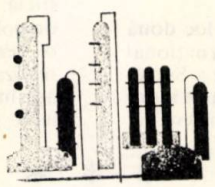
A — referitor la reactantul A
e — exterior, ieșirea din reactor
i — referitor la specia i; interior
j — pasul de calcul
k — referitor la reacția k
m — valori medii
n — numărul iterației
o — inițial, intrarea în reactor

Bibliografie

1. Mihail R., Reactoare chimice, vol. I, Litogr. Inst. Polit. București, 1971
2. Mihail R. și Cîrloganu C., Reactoare în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1963
3. Levenspiel O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967
4. Jenson G. și Jeffreys M., Mathematical Methods in Chemical Engineering, Mc. Graw Hill Book Co., London 1963
5. Salvadori M. G. și Baron M. L., Metode numerice în tehnică, Ed. tehnică, București, 1972
6. Smith J., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill Book Co., 1970.
7. Bratu E., Operații și utilaje în industria chimică, vol. II, Ed. tehnică, București, 1970
8. Floarea O. și Smigelschi O., Calcule de operații și utilaje din ind. chimică, Ed. tehnică, București, 1966.
9. Iordache C., Smigelschi O. și Mihail R., Rev. Chim. (București, 25, nr. 6, 1974, p. 430.

C. IORDACHE

Institutul politehnic-București
Facultatea de inginerie chimică
Catedra de inginerie chimică



noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Cheltuielile afectate activității de cercetare și de dezvoltare în unele țări capitaliste

În anul 1974, comparativ cu anul 1973 în țările capitaliste s-a constatat o restrîngere a cheltuielilor afectate cercetării și dezvoltării, în raport cu valoarea vînzărilor, cu atît mai mult cu cît în anul 1973 sumele afectate cercetării și dezvoltării au marcat o creștere în raport cu anul 1972.
Pe baza datelor publicate rezultă că în anul 1975 majoritatea companiilor chimice au prevăzut fonduri în medie cu circa 13% mai mari decît în anul 1974.
În SUA, sumele afectate activității de cercetare și dezvoltare de către principalele companii chimice sînt indicate în tabelul 1,

Tabelul 1

Compania	Volumul cheltuielilor, mil. $	% din valoarea vînzărilor	Număr de angajați
Du Pont	344	5,1	5 000
Dow Chemical	148,7	3,0	4 700
Monsanto	126,1	3,6	4 000
Union Carbide	94,2	1,8	1 700
American Cyanamide	56,8	3,3	1 000
Celanese Corp.	58,0	3,0	600
Rohm Haas	42,0	4,1	700
W. R. Grace	31,4	0,9	865
Allied Chemical	30,8	1,4	542
Hercules	30,0	2,0	300

în care se specifică și numărul angajaților antrenați în această activitate.

Sumele cheltuite cu această activitate de alte mari companii, cu profil nechimic, în aceeași perioadă, se prezintă astfel:

Tabelul 2

General Electric	352	2,6	5 700
Eastman Kodak	274	6,0	6 500
Proeter Gamble	132,8	2,7	3 675
Minnesota Mining	132,0	4,5	4 000
Goodyear Fire	114,9	2,2	1 854
Johnson & Johnson	83,6	4,3	2 600

Din examinarea comparativă a acestor date reiese că în industria chimică, deși în valori absolute cheltuielile sînt comparabile cu cele ale altor ramuri industriale, în raport cu valoarea vînzărilor, și deci cu beneficiul, sumele destinate acestei activități sînt mai mari. Aceeași concluzie se desprinde și în cazul unei comparații similare făcute în Japonia, R. F. Germania și în alte țări cu o industrie dezvoltată.

Tendințe în producția de cauciuc sintetic

La sfîrșitul primului semestru al anului 1975 au avut loc două manifestări internaționale organizate de Institutul internațional al producătorilor de cauciuc și de secțiunea de cauciuc a Societății americane de chimie, în care s-au analizat tendințele mondiale în ceea ce privește producția de cauciuc sintetic. În general, se constată o deplasare a consumului de cauciuc de la industria anvelopelor spre industria de articole tehnice din cauciuc și, în special, spre cea a benzilor transportoare.
Pentru anul 1975, în SUA s-a prevăzut o reducere a consumului total de cauciuc cu 2% în raport cu anul 1974, cînd a atins 3,17 mil. t. În cadrul consumului din anul 1975, comparativ cu 1974 s-a prevăzut și o scădere a ponderii cauciucului sintetic în consumul total de cauciuc, de la 77,5% la 77,4%.
Conform previziunilor, în anul 1980 consumul total de cauciuc va marca o creștere de 18% față de anul 1975, ponderea cauciucului sintetic urmînd a crește la 78,8%. Pentru anul 1985, în SUA, se prevede o creștere a consumului de cauciuc cu 1 mil. t., ponderea cauciucului sintetic urmînd a atinge 79,3% din totalul consumului de cauciuc.
În S.U.A. industria anvelopelor, care preia 60—65% din consumul total, în anul 1975 s-a semnalat o puternică stagnare, și anume: vînzarea de anvelope pentru autoturisme care a atins în SUA în anul 1973 57 mil. garnituri, a scăzut la 44 mil. garnituri în 1974 și la 36 mil. în 1975.
Scăderea consumului de anvelope se datorește în mare măsură creșterii prețului benzinei, care a frînat circulația vehiculelor existente și vînzarea celor noi.
Orientarea industriei energetice spre combustibilii inferiori, respectiv spre cărbuni, constituie un important consumator de articole de cauciuc. Astfel, extinderea exploatărilor miniere implică un consum sporit de cabluri electrice izolate cu cauciuc neoprenic sau cu copolimeri de tipul etilenpropilen, de benzi transportoare, de anvelope de dimensiuni mari etc.
Concurența dintre cauciucul natural și cel sintetic nu a dispărut, producătorii de cauciuc natural depunînd eforturi susținute pentru îmbunătățirea calității și uniformității acestui produs.
Pe de altă parte, producătorii de cauciuc sintetic își pun problema realizării unor elastomeri cu un consum energetic mai mic atît în fabricație, cît și în prelucrare, orientîndu-se spre obținerea unor produse prin turnarea unor fluide sau presarea unor pulberi solide.
Compania Goodrich Chemical, de exemplu, experimentează un copolimer de tipul acrilonitril-butadienă cu terminații carboxilice, care se pretează la prelucrare prin injecție și presare.
Un grup de cercetători de la Universitatea din Akron a pus la punct un nou tip de polimer elastoplastic, care nu mai prezintă defectele elastomerilor termoplastici de a se deforma sub presiune și de a se înmuia la temperaturi ridicate sau atunci cînd sînt expuse acțiunii solvenților. Noul produs nu necesită vulcanizare și poate fi utilizat la fabricarea încălțămintei, benzilor, covoarelor, instrumentelor medicale, jucăriilor etc. El nu este indicat însă în fabricarea anvelopelor, întrucît prezintă o rigiditate prea mare.
Sistemul de copolimeri propus de Universitatea din Acron constituie o extindere a procedeului de copolimerizare în bloc a stirenului cu dienele, pus la punct de compania Shell. Ei au reușit să producă un copolimer în formă de stea cu mai mult de patru brațe, obținînd un cauciuc mai dur, mai rezistent la temperaturi și la acțiunea solvenților și mai puțin deformabil decît solprenul produs de compania Phillips Petroleum.
Noul produs se realizează prin introducerea divinilbenzenului într-o soluție de copolimer stereodienic. Dacă noului elastomer i se adaugă mici cantități de vinilpiridină, se obține un produs cu proprietăți adezive excelente, în special, pentru sticlă. Dacă, însă, în loc de vinilpiridină i se adaugă urme de polivinilpiridină și poliacrilonitril, se obține un produs cu o rezistență excepțională la solvenți. Oricum, produsul realizat apare avantajos și din punct de vedere economic, așa încît i se întrevăd utilizări interesante în industria articolelor de cauciuc și în industria de încălțăminte.

* * *

tehnico-științifice

Prelucrarea cărbunilor în combustibili lichizi

De curînd, grupul nipon Mitsui a semnat un contract de colaborare cu societatea americană Gulf Oil Corp. privind cercetarea în comun și punerea la punct a unui procedeu de lichefiere a cărbunilor, aplicînd tehnica de rafinare cu solvenți, în scopul obținerii unui combustibil lichid clar. (S.R.C. — solvent rafined coal) În acest scop, pînă în ianuarie 1978, se va construi o instalație-pilot cu o capacitate de 5 t/zi, care va fi amplasată la Ohmuta, Kyushu, și va costa 1 400 mil. yeni.

Dacă se vor obține rezultatele scontate, atunci se va realiza o instalație industrială de 10 000 t/zi, în afara Japoniei, pentru care se apreciază o investiție de 60—100 000 mil. yeni, prețul de cost al combustibilului sintetic urmînd să ajungă la 8 dolari/barili.

În oricare dintre procedeele care urmăresc obținerea de hidrocarburi lichide sau gazoase din cărbuni, esențial este raportul dintre hidrogenul și carbonul existent în cărbune.

În instalația-pilot necesarul de hidrogen va fi asigurat prin reformarea gazului natural cu vapori, în timp ce în instalația industrială se va utiliza chiar gazul rezultat din cărbune.

Pe scurt, procedeul S.R.C. este următorul:

— cărbunele pulverizat este amestecat cu solventul derivat din cărbune, reciclat și care conține 80—85% hidrocarburi, iar suspensia rezultată este dozată împreună cu hidrogenul sau cu gazele bogate în hidrogen într-un încălzitor. De aici, amestecul respectiv, la 430 °C și 70 atm, este trecut într-un vas, unde timp de 30 min se dizolvă componenții necocsificabili ai cărbunelui. După ce suspensia părăsește vasul de dizolvare, presiunea se reduce, iar componenții gazoși, printre care hidrogenul sulfurat și hidrogenul nereacționat, se separă. Hidrogenul sulfurat este recuperat într-un spălător de gaze și apoi este trecut în instalația de obținere a sulfului, în timp ce hidrogenul se recirculă.

Produsul lichid rezultat se filtrează pentru îndepărtarea substanțelor solide din suspensie, care în instalația industrială vor servi la obținerea hidrogenului necesar procesului. După filtrare, lichidul respectiv este separat de solvent într-un evaporator sub vid cu detentă. În funcție de calitatea cărbunelui, combustibilul obținut are o putere calorică de circa 9 000 kcal/kg, arde la circa 180 °C și conține 0,05—0,1% cenușă și 1% sulf. Reducerea acestuia din urmă la 0,1—0,3% constituie o altă preocupare a cercetătorilor.

Noi compuși anorganici ai sulfului

Cercetătorii de la Universitatea Pennsylvania din Philadelphia — SUA au studiat obținerea și proprietățile politiazilului, un polimer al nitrurii de sulf, care prezintă proprietăți evident metalice, contrar compoziției sale în întregime nemetalică.

Politiazilul se obține prin polimerizarea în stare solidă a binitrurii de sulf, aceasta din urmă rezultînd la sublimarea tetranitrurii de sulf pe catalizator din vată de argint.

Prin sublimarea polimerului cristalin în vacuum la 150 °C, pe sticlă sau material plastic, se obțin filme epitaxiale care în aparență au aspect de metal și posedă unele proprietăți electrice ale acestora. Astfel, cercetările întreprinse în laboratoarele din San José ale Societății I.B.M. au arătat că politiazilul devine superconductiv la 0,3 °K, această proprietate fiind mai accentuată de-a lungul axei lanțului de molecule. Cristalele din acest produs posedă o oarecare maleabilitate și ductibilitate metalică.

Un nou procedeu de fabricare a acidului fluorhidric

Societățile Gouldings Chem. Ltd. din Dublin și I.S.C. Chem. Ltd. din Avonmonth au pus la punct în comun un nou procedeu de obținere a acidului fluorhidric anhidru utilizînd acidul fluorosilicic rezultat ca subprodus în industria îngrășămintelor cu fosfor. În procedeul denumit Hanover, acidul fluorosilicic este transformat în fluoruri anorganice, din care se obține apoi acidul fluorhidric printr-o operație de calcinare. Aceasta comportă următoarele faze: acidul fluorosilicic este mai întîi amonizat pentru a-l transforma în fluorură de amoniu și tetrafluorură de siliciu. Fluorura de amoniu reacționează apoi la cald cu fluorura de potasiu, cu formarea bifluorurii de potasiu și eliberarea amoniacului, care se recirculă la faza de amonizare. În continuare, bifluorura de potasiu, prin încălzire cu fluorură de sodiu, trece, prin dublă descompunere, în fluorură de potasiu și bifluorură de sodiu.

Aceasta din urmă se descompune termic în fluorură de sodiu și acid fluorhidric. Reacțiile de bază ale procesului sînt următoarele:

1. $H_2SiF_6 + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ NH_4F + SiF_4$
2. $NH_4F + KF \xrightarrow[\text{încălzire}]{} KHF_2 + NH_3$ — (se recirculă la 1.)
3. $KHF_2 + NaF \rightarrow NaHF_2 + KF$ — (se recirculă la 2.)
4. $NaHF_2 \xrightarrow[\text{încălzire}]{} HF + NaF$ — (se recirculă la 3.)

Un mare avantaj al procedeului îl constituie faptul că poate porni de la un acid fluorosilicic diluat, de exemplu cu 5% H_2SiF_6.

Metoda a fost studiată la scară de pilot, stabilindu-se toți parametrii necesari proiectării instalației industriale.

Se apreciază ca optimă capacitatea de 10 000 t/an HF, care corespunde la o instalație de 100 000 t/an P_2O_5, cînd prețul acidului fluorhidric anhidru ajunge la 200—300 dolari/t. Această valoare este avantajoasă economic dacă se compară cu prețul actual de 600—800 dolari/t și cu cel al acidului fluorosilicic, de circa 200 dolari/t.

Acesta din urmă are utilizări limitate în comparație cu acidul fluorhidric, care este tot mai mult solicitat în special pentru obținerea unor derivați de hidrocarburi fluorurate sau clorofluorocarburi.

Prevenirea coroziunii oțelului de către metalele grele topite

Cercetătorii de la Phillips Research Laboratories din Eindhoven — Olanda, au elaborat o metodă de prevenire a coroziunii oțelurilor de către metalele grele topite, prin tratarea acestora cu zirconiu. Acesta reacționează cu azotul existent în oțel, pentru a forma o peliculă protectoare de nitrură de zirconiu. Oțelul astfel tratat rezistă la atacul bismutului, al plumbului, al staniului și al aliajelor acestora, la temperaturi de peste 1 000 °C. Asemenea metale grele, sub formă topită, sînt utilizate cu succes în schimbătoarele de căldură, dar prezintă inconvenientul că sînt corosive pentru conducte și containere.

Fluoroelastomeri de tip fosfazen

Societatea Fierstone Tire Rubber a început comercializarea fluoroelastomerilor de tip fosfazen, sub denumirea de P N F. Se afirmă că noul cauciuc sintetic este foarte rezistent la solvenți și petrol, într-un interval larg de temperaturi, și rămîne flexibil între — 70 și 350 °C.

El poate fi compoundat cu negrul de fum obișnuit și cu umplutură minerală.

Instalație experimentală pentru producerea gazului metan din deșeuri menajere

La Pompana Beach — Florida, Societatea Waste Management Inc. construiește pentru Energy Research and Development Administration, pe baza unui contract încheiat cu aceasta, o instalație experimentală capabilă să prelucreze zilnic 50—100 t deșeuri solide urbane, pe care să le transforme în gaz metan. Investițiile sînt apreciate la 2—2,4 mil. dolari.

Gazul obținut nu este de calitatea celui existent în rețea și, deci, nu poate fi comercializat ca atare.
Instalația este astfel proiectată încît să poată fi completată ulterior și cu echipamentul necesar purificării.

Noi tehnologii chimice

O trecere în revistă a noilor tehnologii anunțate pe plan mondial în primul semestru al anului 1975, permite să se desprindă concluzia că întreaga activitate de inginerie chimică s-a axat în ultimul timp pe următoarele obiective:
— obținerea unor produse existente prin tehnologii care duc la un consum mai redus de energie și de materii prime;
— reducerea noxelor existente pentru prevenirea poluării mediului înconjurător;
— folosirea unor materii prime mai sărace în substanțe utile, dar mai accesibile;
— valorificarea superioară a subproduselor;
— realizarea de produse noi care să le înlocuiască pe cele existente și care, la efect util egal, să fie mai avantajoase.

Noi tehnologii anorganice

În fabricația **amoniacului**, Consiliul de cercetare în domeniul agriculturii din Anglia cercetează posibilitatea obținerii amoniacului din azot la presiune atmosferică, folosind drept catalizator compuși de molibden în mediu acid.

★

Prima instalație de electroliză a saramurii pentru obținere de **clor** și de **hidroxid de sodiu** folosind celule cu membrane permionice, după procedeul Hooker Chemical, a fost pusă în funcțiune în Canada în anul 1975.

★

Acidul chlorhidric anhidru se obține conform unui procedeu pus la punct de compania Allied Chemical în condiții mai avantajoase decît prin procedeele convenționale. Noul procedeu constă din deshidratarea azeotropică a soluției de acid clorhidric, produsul rezultat fiind trecut peste litiu, care se hidratează.

★

Pentru fabricarea **fosfatului de amoniu** grupul nord-american TVA a pus la punct un nou procedeu care necesită un consum foarte redus de energie. Procedeul constă în introducerea amoniacului și a acidului fosforic de 54% într-un reactor tubular la temperaturi de circa 300°C, din care rezultă la evacuare fosfat de amoniu anhidru topit și vapori de apă, care se separă. Produsul rezultat conține pînă la o treime polifosfați. Din reactor, fosfatul de amoniu topit este introdus într-un granulator rotativ. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de 20 t/h.

★

Separarea și purifiicarea oxidului de carbon prin procedeul Cosorb, pus la punct de compania nord-americană Tenneco Chemicals, a fost aplicat în cursul anului 1975 în două instalații industriale, una în SUA și alta în Europa. Într-una din acestea, din gazele reziduale de la fabricarea acetilenei se separă oxidul de carbon cu o puritate de 99%, care este folosit la fabricarea fosgenului necesar producerii de toluen diizocianat. Noul procedeu constă din complexarea oxidului de carbon într-un solvent lichid, alcătuit dintr-o bază aromatică și un component activ pe bază de $CuAlCl_4$. După complexare, oxidul de carbon se separă prin stripare la temperaturi ridicate, cu un grad de recuperare de 99%. Investiția specifică pentru noul procedeu de separare a oxidului de carbon reprezintă 60—70% din cea care folosește sisteme criogenice de separare sau procedee de absorbție în soluții cuproamoniacale. De asemenea, se afirmă că procedeul Cosorb necesită un consum de utilități de pînă la 50% din cel al procedeelor convenționale.

★

— Pentru **absorbția oxizilor de azot** reziduali, companiile japoneze au pus la punct în ultimul timp procedee noi, care se afirmă a fi extrem de eficiente. Compania Hitachi Zosen reduce oxizii de azot reziduali cu amoniac, în prezență de catalizatori, la temperaturi variind între 250 și 450°C. În prealabil gazele trebuie însă purificate de pulberi, care altfel se pot depune pe suprafața catalizatorilor micșorîndu-le activitatea. Catalizatorul folosit este insensibil la acțiunea bioxidului de sulf. Consumul de amoniac este de 1,2—1,4/t oxid de azot. Dacă gazele reziduale inițiale conțin circa 350 p.p.m. oxizi de azot, după reducere ele sînt eliminate cu sub 10 p.p.m. oxizi de azot. În toate procedeele catalitice folosite pentru reducerea oxizilor, compoziția catalizatorilor constituie problema cheie, fapt pentru care nu a fost dată publicității de nici una din companiile producătoare. Acești catalizatori sînt pe bază de oxid de cupru, de crom, de fier, de vanadiu, de molibden, de cobalt sau de nichel pe suport de alumină.

O altă serie de procedee privind absorbția oxizilor de azot constă din dizolvarea lor în soluții de permanganat de potasiu. Numai compania japoneză Nissan Engineering a pus la punct patru procedee pe acest principiu. Unul dintre procedee, denumit NE-A, este folosit la eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale provenite de la unele instalații pentru fabricarea pigmenților, al doilea procedeu, denumit NE-B, pentru instalațiile de fabricare a acidului azotic, al treilea procedeu, denumit NE-C, este folosit în cazul în care gazele reziduale conțin și mici cantități de bioxid de carbon, iar al patrulea procedeu, denumit NE-D, este destinat centralelor și cuptoarelor electrice. Compania Chiyoda a pus la punct un procedeu care elimină simultan oxizii de azot și bioxidul de sulf. În acest procedeu gazele reziduale sînt oxidate cu ozon pentru trecerea oxidului de azot la bioxid de azot. Apoi, gazele sînt spălate cu o soluție diluată de acid sulfuric conținînd un catalizator pe bază de fier, care absoarbe bioxidul de sulf și reduce bioxidul de azot.

Compania Mitsubishi folosește o soluție de 1,7% permanganat de potasiu și 0,7% hidroxid de potasiu la 50 °C. Din reacție rezultă azotat de potasiu și bioxid de mangan. În cazul în care gazele conțin și bioxid de sulf, în soluție se formează sulfat de potasiu. Soluția rezultată este filtrată pentru separarea bioxidului de mangan, care este oxidat cu hidroxid de potasiu, cu formare de manganat de potasiu. Acesta din urmă este oxidat electrolitic la permanganat de potasiu, care se reintroduce în circuit. Soluția bogată în sulfat și azotat de potasiu, rezultată de la filtrare, este concentrată într-un evaporator, de unde este trecută într-un cristalizator și apoi în separator. Cristalele rezultate sînt folosite ca îngrășăminte.

★

În fabricarea **aluminiului** reducerea consumului specific de energie electrică de 16 MW/t prin folosirea altor tipuri de celule de electroliză constituie o preocupare de prim ordin.

În acest sens, compania japoneză Toyo Aluminium Smelting a realizat o nouă instalație cu o capacitate de producție de 110 000 t/an, la care consumul de energie a fost redus la 12 MWh/t. Noile celule, afirmă compania, au o durată de utilizare dublă în comparație cu cele convenționale și o manoperă de exploatare mai redusă. Electrozii sînt placați cu grafit, iar distanțele dintre electrozi sînt mai mici. Compania nord-americană Kaiser experimentează de asemenea o nouă celulă la care consumul de energie este cu 10% mai mic decît la cea mai bună celulă folosită de aceasta pînă în prezent. Compania nord-americană Alcoa a pus la punct o nouă celulă, pentru care a cheltuit 25 mil. dolari. În acest procedeu, alumina este tratată cu clor cu formare de clorură de aluminiu, aceasta fiind separată electrolitic. Din electroliză rezultă clor, care este reintrodus în circuitul de clorurare al aluminei și aluminiu. Consumul de energie scade la 9 MWh/t de aluminiu. Principalul avantaj al procedeului Alcoa, în afara reducerii consumului de energie electrică, îl constituie eliminarea riscului de întărire a electrolitului în cazul întreruperii curentului electric. De asemenea, se elimină utilizarea fluorului, cu toate neajunsurile pe care le aduce în instalație, precum și ca agent poluant. Celulele fiind verticale, spațiul ocupat de acestea este mai mic decît în procedeul Hall. Companiile nord-americane Ethyl Corporation și Thot Aluminium Corp. experimentează un procedeu nou, de asemenea interesant, întrucît renunță la minereurile bogate în alumină, ale căror prețuri sînt într-o continuă creștere, și se orientează spre argile ușor accesibile. Acest procedeu constă din clorurarea minereurilor pentru trecerea oxidului de aluminiu în clorură de aluminiu. După separarea acestuia, clorura de aluminiu este tratată cu mangan, cu formare de clorură de mangan și aluminiu, care rezultă sub formă de pulbere. Clorura

de mangan este descompusă cu reciclarea clorului și a manganului.

★

În fabricarea **titanului** au apărut de asemenea tehnologii noi. Astfel, compania nord-americană Howmet Corporation a pus la punct o metodă electrolitică pentru reducerea în stare topită a tetraclorurii de titan. Un procedeu similar este experimentat și de către centrul de cercetări al Consiliului energiei din Anglia.
În fază de laborator compania nord-americană Bethlehem Steel Corporation a pus la punct un procedeu de descompunere a tetraclorurii de titan în titan și clor, cu ajutorul plasmei.

★

Un procedeu hidrometalurgic pentru obținerea **cuprului,** pus la punct de Biroul Minelor din SUA, constă din prăjirea sulfurilor de cupru cu var pentru fixarea sulfului sub formă de sulfat de calciu, care este insolubil. Prin spălarea masei rezultate cu acid clorhidric, oxizii de metale trec în cloruri. Din acestea, cuprul este precipitat cu șpan de fier, iar molibdenul este precipitat ulterior prin barbotarea bioxidului de carbon în soluția de cloruri, după depunerea cuprului.

★

Un procedeu de obținere a **cuprului** prin reducerea clorurii în stare de vapori a fost pus la punct în fază experimentală de către compania japoneză Mitsui Mining and Smelting. Acest procedeu constă din încălzirea unui amestec de minereu, cocs și sare, la temperatura de 650 °C, la care are loc formarea clorurii de cupru. Vaporii de clorură de cupru formați sînt reduși în contact cu cocsul la cupru metalic, care se depune pe cocs și clor, care se degajă. De pe cocs, cuprul metalic este separat prin flotații.

★

În fabricarea **manganului,** s-a pus la punct o tehnologie nouă prin care nodulii de mangan măcinați sînt tratați în cuptoare cu acid clorhidric gazos, cu formare de clorură de mangan.
Paralel și celelalte metale existente, ca nichelul, cuprul și cobaltul, trec în cloruri, fiind separate cu ajutorul schimbătorilor de ioni și apoi supuse electrolizei pentru obținerea metalelor.
Un alt procedeu constă în trecerea nodulilor de mangan în sulfați, care după extracție cu apă sînt supuși eluării peste rășini schimbătoare de ioni, care reține zincul, cuprul, nichelul, fierul și aluminiul, în soluție rămînînd numai sulfatul de mangan, din care metalul este separat pe cale chimică.

★

Compania nord-americană U.O.P. a pus la punct un procedeu îmbunătățit de reducere a lateritelor la **nichel,** care poate fi extras apoi cu amoniac, cu un randament de extracție totală de 90%. Paralel se extrage și cobaltul.
O companie canadiană a pus la punct în fază de pilot un procedeu pentru concentrarea minereurilor de nichel conținînd 0,25—0,6% nichel la produse cu 10—24% nichel în forma unui aliaj cu fierul.

★

Compania austriacă Chemie-Linz a realizat un procedeu pentru obținerea de **îngrășăminte granulate** pentru pomi, care se aplică odată cu sădirea acestora și care trebuie să prezinte o solubilitate egală a tuturor celor trei elemente nutritive. Noul îngrășămînt conține fosfat de potasiu și o rășină ureoformaldehidică conținînd unul pînă la doi moli uree pe mol formaldehidă. Cei doi componenți activi se amestecă cu talc și cu mici adaosuri de polietilenglicol și stearat de magneziu sau metilceluloză, adaosurile variind între 10 și 20% din masa totală a îngrășămîntului. Granulele rezultate conținînd N: P_2O_5 : K_2O 1 : 0,25 : 0,5 sau 1 : 0,3 : 0,65 sînt comprimate sub forma unor tablete.

Noi tehnologii organice

Din apele reziduale menajere, precum și din cele provenite din industria alimentară, conținînd hidrați de carbon în proporție de 1—2%, se obține prin fermentație, folosind o tulpină de *aspergillus*, o **masă proteică** valoroasă, care poate fi folosită ca nutreț pentru animale. Durata de fermentație este de 4 ore. După fermentație, masa miceliană este filtrată și uscată. Procedeul, pus la punct de Universitatea Ashton — Anglia, este aplicat într-o instalație industrială care se construiește în acest an.

★

Separarea hidrocarburilor aromatice prin distilare extractivă a fost pusă la punct de către compania nord-americană Phillips Petroleum. Procedeul constă din separarea benzenului, toluenului și xilenurilor din fracțiunile provenite de la reformarea catalitică, de la piroliză sau din distilarea primară, cu ajutorul unor coloane de distilare, în care pe fiecare taler sînt prezente două faze lichide, hidrocarbura și sulfolanul. Se afirmă că acest procedeu consumă mai puțină energie decît procedeele de extracție lichid-lichid.

★

Compania vest-germană Hoechst a pus la punct un procedeu de **fabricare a tetraclorurii de carbon** folosind ca materii prime reziduuri organice clorurate provenite de la alte instalații de clorurare. Procedeul constă dintr-o clorurare intensă, care merge pînă la tetraclorura de carbon în proporție de 95% din cantitatea totală de atomi de carbon introdusă în reacție. Ca subproduse se formează acid clorhidric, fosgen, hexacloretan și hexaclorbenzen. Tetraclorura de carbon se separă prin distilare.

★

Compania Pfizer a pus la punct un procedeu de fermentație care permite obținerea **acidului citric** alimentar folosind ca materie primă hidrocarburile parafinice liniare. Procedeul poate folosi ca materie primă și hidrații de carbon.

★

În procesul de alchilare a benzenului cu etilenă, pentru obținerea **etilbenzenului,** companiile Badger și Mobil Oil au realizat un nou catalizator, care asigură desfășurarea reacției într-un reactor catalitic cu pat fix, la temperaturi ridicate și la presiuni moderate, cu randamente superioare și consumuri energetice mai mici. Noul catalizator, care are o durată de utilizare îndelungată, permite construirea instalației din oțel carbon în loc de oțeluri inoxidabile, așa cum trebuie realizate instalațiile care folosesc catalizatorii uzuali.

★

Pentru obținerea **etilenei,** compania Union Carbide experimentează un nou procedeu, care constă din trecerea fracțiunii de hidrocarburi, folosită ca materie primă, preîncălzită și dispersată sub forma unor picături fine, printr-un curent de abur supraîncălzit. Durata redusă de staționare a hidrocarburilor în cuptor și reacția rapidă pe care o asigură procedeul permit obținerea etilenei cu randamente ridicate.

★

— Tot pe linia îmbunătățirii gradului de valorificare a materiei prime, pentru obținerea **etilenei** trebuie menționat și procedeul francez de hidropiroliză, pus la punct de societatea Naphtachimie. Acesta constă din tratarea benzinei de piroliză, a motorinei sau a altor fracțiuni petroliere cu hidrogen, la temperaturi și presiuni ridicate. Se afirmă că în cazul folosirii benzinei de piroliză ca materie primă, prin procedeul de hidropiroliză se obține cu 30% mai multă etilenă decît prin procedeele convenționale.

★

În sinteza **metanolului,** compania Lurgi a pus la punct un nou procedeu de joasă presiune, în care gazul de sinteză este comprimat la 50 at. și amestecat cu gaz reciclat. Se afirmă că noul procedeu asigură randamente superioare în ceea ce privește valorificarea căldurii. O instalație de 1 000 t/zi care funcționează pe baza acestui procedeu se va da în funcțiune în SUA în anul 1976.

★

Un grup de firme britanice au pus la punct un nou procedeu, pentru fabricarea **compușilor organometalici,** care constă în faptul că reacțiile de preparare au loc sub un flux de electroni accelerați de un cîmp magnetic, care provoacă volatilizarea metalului folosit ca reactant. Procesul decurge sub vid, reactorul rotindu-se cu o viteză de 200 rot./min. În cazul fabricării triclorurii de bor, se obțin randamente de zece ori mai mari decît prin procedeele convenționale.

★

Pentru **epurarea apelor reziduale fenolice,** compania Rohm & Hans a realizat un nou polimer absorbant, care reține selectiv fenolul și derivații acestuia.

★

În fabricarea **piridinelor s-a realizat** recent un nou proces catalitic, care folosește drept catalizator un complex lichid de paladiu, iar drept reactanți, etilena și amoniacul. Ca produse principale, la temperatura de reacție de 100—300 °C

și la presiuni între 30 și 100 at, se formează 2-metil-5-etilpiridina și 2-picolina.

★

Compania Mitsubishi Petrochemical—Tokio a pus la punct un procedeu pentru obținerea **drojdiui furajere** folosind drept mediu de cultură alcoolul etilic, pe baza căruia a fost pusă în funcțiune o instalație de 10 000 t/an. Principalele avantaje, sînt o bună solubilitate a mediului nutritiv în apă, separarea ușoară a drojdiei și lipsa totală de toxicitate a acesteia.

★

Tot pe linia fabricării de **proteine furajere** prin fermentație, folosind un amestec de culturi de microbi, trebuie menționat și procedeul Shell-Anglia, realizat într-o instalație-pilot și prevăzut a fi industrializat înainte de anul 1980 într-o instalație cu o capacitate de 100 000 t/an. În acest procedeu metanul și aerul trec printr-o soluție apoasă de amoniac care conține fosfați, urme de microelemente și bacterii. În fermentator au loc două procese, și anume: oxidarea biologică a metanului la metanol și transformarea microbiologică a acestuia împreună cu amoniacul în proteine.

★

Pe linia fabricării **hormonilor steroizi,** compania nord-americană Searle a pus la punct un procedeu de oxidare biochimică a sitosterolului extras din semințele de soia. Prin fermentație oxidativă se obține androstendiona, care se separă din masa de fermentație prin extracție cu solvenți și este folosită la rîndul ei ca intermediar la fabricarea medicamentelor steroidice, a anticoncepționalelor orale și a medicamentelor hipotensive.

★

În locul tripolifosfatului de sodiu destinat industriei detergenților, compania americană Monsanto a realizat un nou înlocuitor, și anume **2-oxo-1,13-propantricarboxilatul de sodiu,** care se pare că este lipsit de toxicitate și nu prezintă pericolul de eutroficare a apelor, pe care îl au polifosfații de sodiu.
Se menționează faptul că aceeași companie a lansat în același scop și acidul nitriltriacetic, dar produsul a încetat să mai fie utilizat și fabricat după circa cinci ani de la lansare, datorită toxicității.

Noi tehnologii petrochimice și de polimerizare

Obținerea unui **țiței sintetic** prin hidrogenarea cărbunilor se realizează pe baza procedeului Synthoil, pus la punct de Biroul minelor din SUA Procedeul constă din dizolvarea pulberilor fin măcinate de cărbune într-un solvent, în care, în prezența unui catalizator sub presiuni și temperaturi ridicate, se formează hidrocarburi lichide.

★

În Australia se află în curs de experimentare un alt procedeu de obținere a **țițeiului sintetic** din cărbune, care nu folosește nici hidrogen, nici catalizator. Acest procedeu constă din piroliza instantanee a cărbunelui.

★

Obținerea de **țiței sintetic** din deșeuri este o preocupare a companiei japoneze Mitsubishi, care experimentează în prezent un procedeu de piroliză a deșeurilor organice.

★

Compania General Motors a pus la punct un **procedeu de valorificare a deșeurilor rezultate la fabricarea spumelor poliuretanice.** După ce sînt măcinate, acestea sînt supuse unei hidrolize la presiune atmosferică și la o temperatură de 300 °C, cu formare de polioli și diamine, care pot fi reciclate în fabricarea spumelor poliuretanice.

★

Institutul francez de petrol a pus la punct un **nou catalizator** pentru polimerizarea ciclopentanului, de unde se obțin un cauciuc sintetic de tipul trans-polipentenă, cu un conținut în forma trans de minimum 90%. Deși nu au fost publicate detalii în legătură cu compoziția catalizatorului, se apreciază că acesta conține wolfram în proporție de 2% din conținutul catalizatorilor convenționali.

★

Compania britanică ICI în colaborare cu compania Imperial Tobacco a pus la punct un **înlocuitor al tutunului** pe bază de celuloză, care poate fi introdus în țigări în proporție de 30—40%. Pentru obținerea acestuia se folosește o celuloză de tipul celei destinate fabricării hîrtiei, care după ce se tratează cu o soluție acidă se usucă. Urmează apoi măcinarea și amestecarea cu o substanță care îi reglează arderea și consistența cenușii și transformarea în pastă, din care se trag foi care în final sînt tăiate în fîșii. În anul 1975 a fost pusă în funcțiune o instalație de înlocuitor de tutun cu o capacitate de producție de 14 000 t/an.

cooperare-dezvoltare

În Brazilia, lîngă Rio de Janeiro, urmează să se construiască, pe baza unui contract semnat cu societatea suedeză Kema Nord, o instalație care va produce anual 18 000 t clorat de sodiu, ce va fi utilizat la obținerea pulpei de celuloză într-o fabrică de 400 000 t/an, în curs de montaj.
Investițiile se ridică la 10 mil. dolari, instalația urmînd să fie terminată la sfîrșitul anului 1977.
Kema Nord pune la dispoziție tehnologia, proiectul și va conduce funcționarea instalației timp de trei ani.

★

În Polonia, la Matwy regiunea Inowroclaw, a început construcția unei fabrici de sodă grea. Capacitatea de producție este de 460 000 t/an sodă calcinată și circa 330 000 t/an carbonat de calciu îngrășămînt (amendament agricol).

★

Societatea Degussa construiește în SUA, la Mobile — Alabama o instalație pentru fabricarea anuală a 3 000 t niacinamidă. Aceasta costă 8,5 mil. dolari, inclusiv utilitățile pentru obținerea S,S-picolinei, și va intra în producție în a doua jumătate a anului 1977.
Procedeul de fabricație a fost pus la punct de Societatea **Degussa,** care l-a studiat într-o instalație pilot timp de doi ani.
Față de necesarul anual al Statelor Unite, evaluat la 8 000—9 000 t/an, instalația are o capacitate relativ mare.
În prezent, cea mai mare fabrică de 5 500 t/an este în funcțiune la Visp — Elveția și aparține Societății Lonza.
Niacinamida se va utiliza la obținerea unor produse necesare în nutriția animalelor, ca, de exemplu, metionina și alți aminoacizi.

★

Davy Powergas GmbH a semnat un contract cu Helenic — Chemical Products — Fertilizers, pe baza căruia aceasta va pune la dispoziție ingineria completă și echipamentul necesar pentru un cuptor de 24 t/zi sulfat de sodiu, care va aplica know-howul Zahn Co. — Essen. Concomitent, vor rezulta într-o instalație de absorbție și 37,5 t/zi acid clorhidric 30%. Intrarea în funcțiune va avea loc în primăvara anului 1976.

★

Uniunea Sovietică va monta în Cipru, pe baza unui contract semnat cu Hellenic Mining Co., o fabrică de acid sulfuric, cu o capacitate de producție de 180 000 t/an. Aceasta va folosi ca materie primă pirita și va fi gata în anul 1977.
De asemenea, tot pentru aceeași societate, U.R.S.S. va livra o instalație de acid fosforic de 40 000 t/an P_2O_5 și alta de NPK de 150 000 t/an.

★

Pentru controlul poluării cu SO_2, pe platforma de îngrășăminte de la Pocatello S.U.A., care aparține Societății J. R. Simplot co., Monsanto Enviro — Chem. System, pe baza unui contract în valoare de 3 mil. dolari, proiectează și construiește un sistem de recuperare umedă cu amoniac, care urmează să fie gata în circa un an.

★

La Antwerpen a început să se realizeze o nouă instalație pentru producerea a 3 000 t/an tris-2-hidroxi-etil-izocianurat (THEIC). Aceasta va lucra după procedeul BASF, care a fost studiat într-o instalație pilot la Ludwigshafen. Darea în funcțiune va avea loc în 1976.

Produsul este un component al lacurilor pentru acoperirea cablurilor, ce rezistă foarte bine la căldură.

★

În Nigeria, la Ikeja, Societatea May and Baker din Anglia construiește o instalație pentru fabricarea produselor farmaceutice, care va costa circa 1 mil. lire, a doua ca mărime realizată de această firmă în afara țării.

Intrarea în funcțiune va avea loc în primul trimestru al anului 1976. Printre produsele principale se numără: Niraqui, Phensedyl, Phenergan, Zephrol etc.

★

De curînd s-a confirmat semnarea unui contract între Societatea vest-germană, Uhde, și Fertilizer Coorporation of India privind realizarea în comun, la Trombay, lîngă Bombay, a unei fabrici de îngrășăminte complexe de tip nitrofosfați, cu o capacitate zilnică de 1 200 t.

Bazată pe licența și know-how-ul aparținînd firmelor Stamicarbon și Hoechst, instalația va conduce la obținerea unor produse secundare, cum sînt azotatul de amoniu și carbonatul de calciu de puritate mare.

Proiectul va fi finanțat de Banca Mondiali și urmează să se realizeze pînă în 1977.

★

Societatea argentiniană de Stat Yaciementos Petroliferos Fiscales a făcut cunoscut că va construi în provincia Santa Fe un combinat de îngrășăminte complexe.

Noul complex, care necesită investiții evaluate la 400 mil. dolari, va produce anual 185 000 t fosfat diamoniacal, 90 000 t NKP și 37 000 t P_2O_5, ca superfosfat triplu.

Ca materii prime se apreciază că vor fi necesare: 0,5 mil. t/an rocă fosfatică; 0,15 mil. t/an sulf și 30 000 t/an clorură de potasiu toate din import.

★

Sucursala din Anglia a Societății CIBA Geigy a anunțat că va mări capacitatea de producție de arilfosfați de la Trafford Park la peste 60 000 t/an.

Arilfosfații sînt utilizați, în special, ca plastifianți antiinflamabili pentru policlorura de vinil, care în acest fel se poate utiliza pentru confecționarea benzilor transportoare din minele de cărbuni, la izolarea cablurilor electrice.

De asemenea, arilfosfații sînt componenți principali ai lichidelor hidraulice neinflamabile.

★

De curînd, Societatea Cyanamid Iberica a dat în funcțiune, lîngă Madrid, două mari instalații pentru fabricarea produselor farmaceutice, a căror construcție a costat 75 mil. pstas. Una dintre ele este o fabrică de fermentație pentru producerea Varidasei, un medicament antiedemic și antiinflamator bazat pe streptochinasă, pentru care Cyanamid deține patentul. Se afirmă că este prima fabrică de acest gen din Europa și ea va produce anual 350 000 mil. unități.

Cea de-a doua instalație asigură necesarul de Etambutol, peninsulei Iberice un nou medicament tuberculostatic, care în momentul de față se importă din Anglia. Capacitatea de producție este de 12 t/an.

★

În Olanda, la Botlek, Societatea Crawford — Russell construiește, pe baza unui contract semnat de Cyanamid B. V. o instalație pentru producerea ierbicidelor de tip Avenge. Aceasta va avea o capacitate anuală de 1 360 t și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1976.

★

Trei societăți din America Latină, și anume două din Bolivia și una din Argentina, s-au unit pentru fabricarea în comun a trei pesticide, și anume: metilparation, etilparation și malation.

Un studiu făcut recent asupra necesarului de aceste produse în America de Sud a arătat, așa cum rezultă din tabel, o creștere, în decada ce urmează, de circa 33%. Necesarul anual de pesticide în America de sud:

	1976	1980	1985
Metil-paration	3 434	3 735	4 159
Etil-paration	1 711	1 955	2 400
Malation	1 453	1 649	2 015
TOTAL:	6 598	7 339	8 574

În prezent s-a planificat construirea a două fabrici, și anume: una de 5 000 t/an care să producă ambele tipuri de paration și alta de 2 500 t/an malation.

Investițiile necesare se ridică la 9,1 mil. dolari.

Materiile prime pentru noile fabrici vor fi furnizate de Bolivia și Argentina.

★

Badger B. V. din Olanda a primit o comandă din partea societății austriece Chemie Linz A.-G. privind realizarea în cooperare a unei fabrici de acrilonitril cu o capacitate anuală de 75 000 t. Aceasta va pune la dispoziție engineeringul și va da asistență la montare.

Instalația, care va fi amplasată la Enns, va lucra după procedeul SOHIO și urmează să intre în funcțiune în primul trimestru al anului 1977.

★

În Spania, la Malaga, a început construcția celei de-a patra instalații pentru producerea fosfatului monoamoniacal, după procedeul Minifos aparținînd societății Fisons.

Aceasta va produce zilnic 300 t produs sub formă de pudră. Societatea Lurgi răspunde de engineering, construcție și darea în funcțiune.

Instalația este unică în felul ei, și anume nu utilizează amoniac, ci gazele reziduale de la fabrica de uree ce aplică metoda cu recircularea parțială, existentă în cadrul complexului. În acest scop, a fost necesar a se aduce unele modificări procedeului inițial Minifos.

★

Societatea Caffaro Sp. A, singurul producător italian de clorură ferică, este angajată în dezvoltarea capacității de producție, care pînă la sfîrșitul anului 1975 urmează să se tripleze. Astfel, se va ajunge la 30 000 t/an clorură ferică soluție, iar cantitatea de produs cristale, de asemenea se va tripla.

★

Programul de investiții al grupului ENI — Italia în sectorul industriei chimice, pentru anii 1974—1978, este în valoare de 1 100 miliarde lire italiene, din care 85% trebuie să fie realizat în sudul țării. Principalele lucrări sînt: extinderea complexelor petrochimice de la Manfredonia, Pisicci, Gelo, Ragusa și Sarvoch; construirea, în colaborare cu firma Montedison, a unei uzine de produse chimice intermediare și de fibre sintetice; terminarea uzinei „Italprotein" pentru producerea de făină proteică destinata alimentării animalelor; proiectarea unor uzine de cauciuc sintetic, materiale plastice, etilenă etc.

★

Firma franceză „Technip" va asigura înzestrarea cu echipament a unei uzine de etilenă în R. P. Bulgaria. Aceeași firmă va realiza în Iugoslavia o uzină de prelucrare a polietilenei. Costul global al acestor două contracte se ridică la 280 mil. franci.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Prevederea azeotropilor în sistemele NH_3—H_2O şi SO_2—H_2O. După o analiză generală a echilibrelor vapor-lichid în sisteme formate din apă şi soluţii ionizante volatile se prezintă calcule de echilibru legate de îndepărtarea componentelor acide şi bazice din efluenţi apoşi, prin stripare cu vapori de apă. Ca exemple concrete este discutată striparea cu vapori de apă a unor soluţii apoase, foarte diluate, de amoniac şi de bioxid de sulf. S-a constatat că în aceste condiţii rezultă azeotropi a căror prezenţă este atribuită intensificării accentuate a ionizării la diluţie mare. Apariţia azeotropilor influenţează purificarea prin tehnici de stripare.

Van Aken, A. B., Drexhage, J. J., şi de Swaan Arons, J., Ind. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 3, aug. 1975, p. 154—157.

Absorbţia cuprului, bismutului şi paladiului prin ionizarea hidrogenului absorbit pe platină. Cercetări asupra precipitării potenţiostatice a metalelor pe platină, în mediu de acid clorhidric, au arătat că depozitele formate prezintă caracteristici similare cu cele ale depunerilor electrolitice. Acolo unde nu apar restricţii de ordin termodinamic, este implicat în procesul de formare a depozitului, în afara mecanismului de ionizare a hidrogenului, şi un mecanism de ionizare a metalului. În cazul cuprului, intervine şi un proces de oxidare, dar nu se formează straturi metalice cu valenţe fracţionare. În cazul bismutului şi paladiului, are loc o dislocuire cantitativă a hidrogenului. Un atom de paladiu acoperă o suprafaţă ocupată iniţial de 1,6 atomi de hidrogen.

Szabo, S. şi Nagy, F., Mag. Kem. Folyóirat, **81**, nr. 8, aug. 1975, p. 265—373.

Studiul echilibrelor în sistemul lantanide (III) — tetraacetat de hexametilendiamina. În prezenţa excesului de ligand, ionii trivalenţi ai lantanidelor (Ln^{3+}) formează cu ionii de tetraacetat de hexametilendiamină (tahd) complecşi de compoziţia $Ln.tahd^-$ şi LnHtahd. Constantele de stabilitate ale complecşilor protonaţi sînt cu 3—4 ordine de mărime mai mari decît constantele complecşilor neprotonaţi. Valoarea constantelor descreşte o dată cu creşterea numărului atomic. Studiile spectrofotometrice au dus la ipoteza că în complecşi protonaţi, ligandul este coordinat numai prin una din grupele sale de iminodiacetat; în complecşii neprotonaţi, ambele grupe sînt coordinate. Structurile complecşilor sînt asemănătoare cu cele ale complecşilor 1 : 1 şi 1 : 2 Ln(III) iminodiacetalici, cu diferenţa că sînt mai slabi ca urmare a entropiei standard mai ridicate a ligandului $tahd^{4-}$. Faţă de liganzii de taed, liganzii de tahd conferă o stabilitate cu circa 8 ordine de mărime mai mică, ceea ce se explică prin descreşterea numărului de inele chelatice cu cinci atomi.

Brudrer, E., Kiraly, R. şi Varga, Zs., Mag. Kem. Folyóirat, **81**, nr. 8, aug. 1975, p. 339—345.

Studiul cu metode de cromatografie de gaze a adsorbţiei şi difuziunii propenei pe catalizatori. I. Determinarea căldurii de adsorbţie (la un grad mic de acoperire) şi a difuzivităţii eficace a propenei pe gel de silice. A fost studiat sistemul silice-propenă-azot, ţinîndu-se seamă de rolul pe care îl are silicea drept suport de catalizator şi, în special, pentru posibilitatea folosirii sale la oxidarea propenei. Folosindu-se tehnica cromatografiei de gaze s-a măsurat căldura isosterică de adsorbţie a propenei pe gel de silice, de granulaţie fină. Difuzivitatea efectivă prin granule a fost stabilită cu un gel de silice de granulaţie mai mare. Dependenţa difuzivităţii efective a granulelor de temperatură indică prezenţa unor fenomene de difuziune de tip activat care ar putea fi difuziunea superficială.
Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele obţinute de alţi autori, prin alte metode.

Fortina, L., Marani, A., Pinna, F. şi Traverso, P., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 8, aug. 1975, p. 520—524.

Un model cinetic pentru izomerizarea *n*-butenei la izobutenă. A fost studiată izomerizarea *n*-butenei la izobutenă. la 300—425 °C şi presiune totală de 0,92 atm. S-a folosit un reactor cu agitare continuă pentru eliminarea rezistenţei la transferul de masă. Catalizatorul, care conţine 1% greut. fluor a avut o granulaţie mică pentru evitarea rezistenţei la difuziune. Performanţa la amestecare a reactorului a fost verificată în condiţiile reacţiei şi atunci cînd reacţia nu are loc, urmărindu-se conversia funcţie de viteza de agitare şi folosindu-se o tehnică cu trasori. De asemenea au fost urmărite influenţele transferului de masă şi de căldură. Datele cinetice au fost interpretate după două modele. Modelul Hougen-Watson pentru domeniul de temperaturi 300—400 °C se bazează pe adsorbţia *n*-butenei, în timp ce la 435 °C, modelul se bazează pe desorbţia izobutenei. După aceste modele, cinetica este de ordinul unu. Se discută de asemenea mecanismul, bazat pe ion de carboniu, al acţiunii catalizatorului.

Choudhary, V. R. şi Diraiswamy, L. K., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **14**, nr. 3, iul. 1975, p. 227—235.

Cinetica clorurării în fază lichidă a *n*-dodecanului. Derivaţii cloruraţi ai *n*-alcanilor superiori prezintă interes în industria detergenţilor. Pentru obţinerea lor este preferabilă clorurarea în fază lichidă. Pînă în prezent nu se cunoaşte, însă, un model riguros care să descrie legile chimice şi fizice ale procesului de clorurare în fază lichidă. În studiul prezentat se propune un model cinetic pentru clorurarea, iniţiată de lumină, a *n*-dodecanului. Au fost determinate ordinele de reacţie pentru clor, dodecan-clorură de dodecil, intensitatea luminii şi constantele de viteză pentru monoclorurile primare şi secundare, precum şi pentru produsele de diclorurare.
Modelul propus prezice comportarea selectivă a procesului la nivele de conversie şi viteze de reacţii de cîteva ori mai mari decît cele folosite în analiză cinetică.

Ramage, M. R. şi Eckert, R. E., Ind. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 3, aug. 1975, p. 214—221.

Descompunerea termică a percloratului de amoniu în prezenţa oxizilor cupros şi cupric. Stoichiometria descompunerii percloratului de amoniu pur nu poate fi reprezentată printr-o ecuaţie simplă, deoarece se modifică cu temperatura. Descompunerea este influenţată de unele adaosuri, în special de oxizi de metale.
Studiindu-se descompunerea percloratului de amoniu în prezenţă de oxid cupros şi oxid cupric — în cantităţi de 1,5 şi 10% — s-a constatat că ambii oxizi favorizează descompunerea la temperatură ridicată fără să afecteze descompunerea la temperatură scăzută. Cinetica generală de descompunere este cinetica sublimării percloratului, de ordinul 1/2. Aceasta dovedeşte că amoniacul şi acidul percloric, în fază gazoasă, reacţionează pe catalizator, îndepărtîndu-l din echilibrul de sublimare. În cazul cantităţilor mai mari de catalizator, reacţia de descompunere are loc direct la interfaţă perclorat/catalizator, cu o cinetică de ordinul zero. Deci, ordinul general al reacţiei descreşte cu creşterea cantităţii de catalizator. Energia de activare se menţine identică. Se pare că în toate cazurile, transferul unui proton de la NH_4^+ la ClO_4^- este etapa determinantă a reacţiei.

Santacesaria, E., Morini, A. şi Carra, S., Chim. Ind. (Milano), 57, nr. 8, aug. 1975, p. 515—519.

Electrocataliza cu ajutorul complecşilor organici.-I. Electroreducerea oxigenului în prezenţa albuminelor cu conţinut de fier şi a grupelor active ale acestora. Folosind metoda electrodului cu disc s-a cercetat influenţa heminei, clorinei, hemoglobinei şi citocromului asupra procesului de reducere electrolitică a oxigenului molecular. S-a stabilit că prezenţa complecşilor organometalici măreşte viteza reacţiei electrochimice, care se desfăşoară treptat pînă la formarea apei oxigenate; în acelaşi timp, are loc şi reacţia paralelă, de reducere directă a oxigenului pînă la H_2O.

Bogdanovskaia, V. A. şi Tarasevici, M. R., Electrohimia, **11**, nr. 6, iun. 1975, p. 914—918.

Influența adsorbției hidrogenului asupra conductibilității electrice a catalizatorilor policristalini Zn—Cr. S-a determinat conductibilitatea electrică a catalizatorilor policristalini de Zn—Cr în curent continuu și alternativ (în intervalul 0—30 MHz). S-a stabilit că variația conductibilității electrice a catalizatorilor în timpul procesului de adsorbție exprimă cantitativ variațiile nivelului barierei de potențial și nu este însoțită de variația concentrației purtătorilor de curent din masa catalizatorului. Cercetările au confirmat legătura dintre activitatea catalitică, conductibilitatea electrică și capacitatea de adsorbție a catalizatorilor de $ZnO \cdot ZnCr_2O_4$.

Kozub, G. M., Turceaninov, A. M., Voroșilov, I. G. și Cernobrivet, V. J., J. Teoret. Exp. Him, **11**, nr. 4, iul-aug. 1975, p. 560—564.

Studiul catalizatorilor de Fe-Mo utilizați în sinteza amoniacului. S-au cercetat catalizatorii de Fe-Mo care conțineau pînă la 40% grav. Mo. S-a stabilit că în procesul de sinteză a amoniacului, cea mai mare productivitate o prezintă catalizatorii care conțin 10—20% Mo, caracterizați prin cea mai ridicată valoare a suprafeței specifice. În probele reduse de catalizator, fierul se găsește sub formă de metal, iar molibdenul — sub formă de azoturâ, MoN. Fiecare din cele două faze prezente este activă din punct de vedere catalitic, în cazul probelor mixte avînd loc o coactivare reciprocă. Se apreciază că tipul de catalizator cercetat își va găsi o aplicabilitate industrială.

Zabuga, V. I., Torbin, M. V., Drel, I. I. și Efimova, N. I., Ucr. Him. J., **41**, nr. 8, aug. 1975, p. 818—821.

INGINERIE CHIMICĂ

Comportarea unei coloane cu cationit într-un proces de desalinare cu recuperarea agentului de regenerare. Se propune o nouă tehnică pentru regenerarea cationiților folosiți la desalinarea apelor salmastre. După această tehnică clorura de amoniu reciclată este tratată cu oxid sau hidroxi-clorură de magneziu în vederea punerii în libertate a amoniacului; clorura de magneziu este apoi calcinată sub 500 °C, cînd rezultă o bază și acid clorhidric. Caracteristicile cationului-acid polistirensulfonic 12% reticulat — au fost stabilite în raport cu apa salmastră. Sînt indicate echilibrele pentru sistemul H^+—Na^+—Ca^{2+}, împreună cu datele cu privire la contracția rășinii și comportarea Donan. Ele sînt explicate prin comportarea neideală a celor două faze. Sînt discutate și interpretate în continuare intensificarea unor puncte critice la viteze mici în timpul regenerării.

Vermeer, D. J., Lynn, S. și Vermeulen, T., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. **14**, nr. 3, iul. 1975, p. 290—297.

Proiectarea conductelor de legătură în sistemele de refierbătoare. Interacțiunea dintre cerințele hidraulicei și configurația conductelor impune să se ia în considerare în proiectare numeroase detalii legate de hidraulică și de concepția constructivă, care să permită realizarea unor instalații de distilare eficientă. Numărul mare de variabile care intervin în dimensionarea și realizarea constructivă a sistemului de conducte reclamă o bună familiarizare cu calculul grafic. Amplasarea conductelor variază în funcție de nivelele de așezare a utilajelor din sistem, la rîndul lor determinate de parametrii tehnologici ai instalației, precum și de caracteristicile pompelor de circulație.

Kern, R., Chem. Eng., **82**, nr. 16, aug. 1975, p. 107—113.

O metodă aproximativă de calcul pentru proiectarea reactoarelor bifazice lichid-lichid sau lichid-gaz. Se demonstrează că utilizarea modelelor matematice bazate pe aproximații cinetice sau de difuziune nu permite calcularea, cu un grad de aproximație satisfăcător, a volumului de reacție și a înălțimii reactoarelor. Se propune o nouă metodă de calcul a reactoarelor de tip coloană, bazată pe luarea în considerare a abaterilor existente în sistem, de la starea de echilibru și, de asemenea, pe o astfel de alegere a volumului și înălțimii reactorului, care să asigure o abatere optimă a sistemului de la starea de echilibru. Metoda de modelare propusă dă rezultate cu un grad de aproximație corespunzător pentru nevoile practice ale proiectării instalațiilor industriale.

Jelezneak, A. S., J. Pricl. Him., **48**, nr. 8, aug. 1975, p. 1783—1787.

Modelarea reactoarelor cu agitator. Pentru calculul transferului de căldură și al eficienței agitării pentru reactoarele discontinue a fost elaborată o nouă metodă, care diferă formal de ecuațiile criteriale folosite pînă acum și descrie influența schimbului de masă independent de cea a intervențiilor de ordin operativ. Noua metodă permite caracterizarea reactoarelor cu agitator sub aspectul capacității lor de transfer de căldură. Așa cum a rezultat din prelucrarea datelor primare obținute pe echipament experimental, metoda poate fi aplicată și în evaluarea transformărilor însoțite de creșterea viscozității.

Arany, S., Zsuga, M. și Szabo, V., Mag. Kem, Lapja, **30**, nr. 6, iun. 1975, p. 293—304.

Proiectarea reactoarelor de polimerizare. Creșterea productivității reactoarelor discontinue de polimerizare a clorurii de vinil și stirenului poate fi realizată prin anumite intervenții asupra unor variabile tehnologice, cum sînt: creșterea temperaturii, alegerea unor inițiatori adecvați în vederea creșterii și uniformizării vitezei de reacție și reducerii duratei polimerizării, reducerea raportului apa: monomer etc. Toate acestea îngreunează controlul temperaturii în reactor. Pentru a îmbunătăți acest control se dispune de următoarele opțiuni: creșterea coeficientului total de transmisie a căldurii prin alegerea unei căptușeli subțiri din oțel antiacid, creșterea suprafeței de transmitere a căldurii prin folosirea unor ecrane sau mantale de răcire sau a unor sisteme de reflux, creșterea diferenței de temperatură prin folosirea unei ape de răcire cu temperatură mai scăzută. În optimizarea construcției reactoarelor devine determinant costul total, care poate fi stabilit rapid în baza tabelelor întocmite de autori pentru fiecare procedeu de variante constructive și tehnologice.

Albright, L. și Bild, Gh. G., Chem. Eng., **82**, nr. 19, sept. 1975, p. 121—128

Prevederea spectrului curgerii în utilajele industriale. Nu există metode de calcul sau legități care să permită anticiparea spectrului curgerii în utilajele industriale, ceea ce face ca presupunerile cu privire la „curgerea omogen repartizată" și „curgerea în bloc" să nu se adevereasca întotdeauna, provocînd deranjamente de ordin tehnologic. În vederea realizării unor utilaje care să asigure o curgere în conformitate cu cerințele tehnologiei se propune vizualizarea spectrului curgerii pe modele confecționate din material transparent, folosind fluide uzuale, cum sînt apa și aerul. Condiția esențială este ca modelul să asigure o curgere cu o cifră Reynolds egală cu cea din utilajul industrial. Dacă fluidul de testare este același cu cel din instalația industrială, viteza din model va fi mai mare, și anume, proporțională cu factorul de scară, pierderea de presiune aproximativ proporțională cu pătratul factorului de scară, iar timpul de retenție mai mic, proporțional cu universul factorului de scară. Aceasta înseamnă că un model mic nu poate simula în același timp spectrul curgerii și reacțiile chimice dintr-un utilaj real.
În cazul în care pentru simularea unui gaz se folosește apa, vitezele realizabile se apropie ca valoare cu cele din utilajul real, ca urmare a raportului mai mare densitate / viscozitate al apei. Proiectarea utilajelor în baza rezultatelor obținute pe modele permite îmbunătățirea performanțelor tehnologice, alături de importante reduceri de costuri.

Hooper, W. B., Chem. Eng., **82**, nr. 16, aug. 1975, p. 103—107.

COROZIUNE

Utilizarea titanului și aliajelor sale în rezolvarea problemelor de coroziune din industria chimică. Domeniile de utilizare a titanului în construcția de utilaje

chimice se subîmpart în trei mari grupe: 1. fabricarea utilajelor pentru medii acide, slabe şi neoxidante, sau concentrate şi puternic oxidante, în care se valorifică rezistenţa la coroziunea generală a stratului de pasivizare de pe suprafaţa titanului; 2. fabricarea utilajelor pentru medii de clorură în care se face apel tot la rezistenţa stratului de pasivizare, dar cu anumite limitări ale parametrilor tehnologici pentru a evita coroziunea cavernoasă, şi 3. fabricarea electrozilor pentru industria electrochimică, în care se valorifică susceptibilitatea la pasivizare anodică a titanului şi aliajelor sale, ca şi de proprietăţile semiizolante ale stratului anodic. Dintre tehnologiile în care se face uz de utilajele din prima grupă sînt de menţionat: fabricarea acetaldehidei prin oxidare directă a etilenei, fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea ortoxilenului sau dimetilbenzenului, a acidului tereftalic şi propenoxidului, captarea fracţiilor de distilare cu conţinut de H_2S sau HCl, leşierea sulfurică a minereurilor de nichel sărace, fabricarea acidului azotic, a explozivilor şi prelucrarea deşeurilor de combustibil nuclear. Din a doua grupă fac parte schimbătoarele de căldură tubulare sau cu aripioare, pompele cu inel de apă şi rezervoarele pentru electroliza clorului, fabricarea cloratului, cloritului, hipocloritului, instalaţiile de desalinare a apei de mare, instalaţiile de albire din industria textilă şi a celulozei. Din ultima grupă fac parte anozii pentru industria clorului, galvanoplastie şi eloxare şi catozii pentru rafinarea electrolitică a cuprului, cobaltului şi nichelului.

Castro, R., Science Techniques, nr. 25, sept. 1975, p. 25—35.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul cristalizării $AlF_3 \cdot 3H_2O$ în decursul reacţiei dintre acidul hexafluosilicic şi hidroxidul de aluminiu. Pentru obţinerea fluorurii de aluminiu, pe lîngă procedeul clasic bazat pe utilizarea HF, se aplică din ce în ce mai frecvent acidul hexafluosilicic, rezultat ca produs secundar în industria îngrăşămintelor. Procesul se realizează la temperaturi de 60—100 °C, conform reacţiei:

$$H_2SiF_6 + Al(OH)_3 \rightarrow 2AlF_3 + SiO_3 + 4H_2O$$

În timpul reacţiei, în afară de SiO_2, cristalizează şi trihidratul $AlF_3 \cdot 3H_2O$, a cărui deshidratare prezintă o serie de dificultăţi. Cercetările asupra reacţiei de sinteză, efectuate la temperaturi cuprinse între 42 şi 96 °C, la diferite concentraţii (1,27; 0,80 şi 0,38 M H_2SiF_6) au arătat că viteza de formare a germenilor de cristalizare a $AlF_3 \cdot 3H_2O$ depinde de concentraţia iniţială a H_2SiF_4 în soluţie. Au fost stabilite condiţiile în care poate fi evitată formarea $AlF_3 \cdot 3H_2O$.

Grobelny, M., Przem. Chem., **54**, nr. 7, iul. 1975, p. 395—397.

Obţinerea cianamidei de calciu din oxid de calciu şi dician. În decursul ultimilor ani se acordă o deosebită importanţă procedeelor plasmochimice de fixare a azotului din aer, cu obţinere de compuşi cianici (acid cianhidric şi dician). Legat de acestea, s-a cercetat prelucrarea în continuare a dicianului, C_2N_2, în vederea obţinerii cianamidei de calciu concentrate cu un conţinut pînă la 34,5% azot. Sinteza cianamidei de calciu s-a realizat pornind de la CaO, cu o granulaţie de 1,5—2,5 mm, peste care s-a trecut un curent de C_2N_2 diluat cu azot (circa 8—10% C_2N_2 în amestec). Temperatura de lucru în reactor a fost de 850—950 °C. În aceste condiţii, randamentul de conversie a C_2N_2 în $CaCN_2$ a fost de circa 97%.

Kiruşko, V. I., Ganz, S. N., Parhomenko, V. D. şi Turik, L. P., J. Pricl, Him., **48**, nr. 7, iul. 1975, p. 1424—1427.

Cercetări privind obţinerea bioxidului de siliciu cu un grad de dispersie ridicat prin metoda plasmochimică. S-au stabilit condiţiile de obţinere a SiO_2 cu un grad de dispersie ridicat, pe baza procesului de hidroliză a tetraclorurii de siliciu în plasmă de temperatură joasă. Experimentările s-au efectuat într-un plasmotron cu argon. S-a stabilit că proprietăţile produsului finit (gradul de dispersie, gradul de adsorbţie a gazelor, puritatea şi culoarea) sînt condiţionate în primul rînd de puterea plasmotronului, precum şi de succesiunea şi locul de introducere a materiilor prime ($SiCl_4$ şi vapori de apă) în plasmotron. În funcţie de modul de lucru utilizat, se pot obţine sortimente de SiO_2 cu suprafaţa specifică dorită, valoarea acesteia variind între 50 şi 400 m^2/g.

Videnov, N. B., Viskov, G. P., Gherasimov, N. T., Kristev, H. K. şi Stefanov, B. I., Him. Ind. — Sofia, **47**, nr. 6, iun. 1975, p. 243—245.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Cercetarea procesului de sinteză a azoturii de fosfor la temperaturi ridicate. S-a stabilit recent că azotura de fosfor, PN, este un material care îşi găseşte o serie de utilizări în electrotehnică şi în tehnologia semiconductorilor. S-a cercetat sinteza PN într-un reactor cu arc electronic, prin sinteză directă dintre azot şi vapori de fosfor, la temperaturi de 3 000—7 000 °K. S-a stabilit că la un timp de contact de 3.10^{-4}s, la temperaturi de 3 500—4 500°K. se obţine un produs cu un conţinut de 23% azot legat.

Fedorov, V. I., Krasnokuţki, I. I., Ganz, S. N. şi Parhomenko, V. D., J. Pricl. Him, **48**, nr. 8. aug. 1975, p. 1656—1659.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cercetări privind obţinerea de site moleculare granulate. S-au efectuat cercetări, la scara laborator şi pilot, în vederea elaborării unei tehnologii optime pentru obţinerea sitelor moleculare granulate. Rezultatele optime s-au obţinut pe şarje de zeolit 13X cu un adaos de 20% bentonită, granulate pe granulatoare cu taler, avînd un diametru de 450 mm şi o viteză periferică de 30—90 m/min. S-au obţinut site moleculare cu granule sferice, fracţia dominantă (> 75%) avînd un diametru mediu de 2,5 mm. Granulele prezintă o bună rezistenţă mecanică şi caracteristici fizico-chimice corespunzătoare. S-a trecut la aplicarea industrială a tehnologiei elaborate.

Rutkowski, M., Stajszezyk, K. şi Woszek, B., Przem. Chem., **54**, nr. 7, iul. 1975, p. 397—400.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Politerma de solubilitate a sistemului $CO(NH_2)_2 - Ca(NO_3)_2 - H_2O$. Sistemul carbamidă—azotat de calciu—apă prezintă un mare interes practic pentru producţia îngrăşămintelor chimice complexe policomponente. Studiul politermei de solubilitate a acestui sistem în intervalul termic —29,3...—120 °C, a dus la determinarea limitelor de temperaturi şi concentraţii în care se pot forma nouă faze solide, dintre care trei sînt compuşi chimici: $4CO(NH_2)_2 \cdot Ca(NO_3)_2$; $CO(NH_2)_2 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ şi $CO(NH_2)_2 \cdot Ca(NO_3)_2$ Diagrama obţinută permite stabilirea condiţiilor optime pentru sinteza fazelor solide dorite şi poate servi drept bază pentru elaborarea condiţiilor tehnologice de producere a unor îngrăşăminte complexe.

Ignatieva, O. K. şi Astafieva, E. I., J. Pricl. Him., **48**, nr. 8, aug. 1975, p. 1749—1752.

Limpezirea suspensiilor de fosfoghips în cicloane şi prin decantare. În producţia îngrăşămintelor fosforoase concentrate prin procedeul bazat pe atacul fosfaţilor cu acid sulfuric, intervin o serie de dificultăţi tehnologice în etapele de separare a fazelor lichidă şi solidă. S-a cercetat posibilitatea separării suspensiei de fosfoghips din faza lichidă în hidrocicloane şi prin decantare, folosind drept agent de sedimentare poliacrilamida. S-a constatat că în hidrocicloane se pot separa particule solide de fosfoghips cu diametrul mai mare de 0,045 mm. Limpezirea prin decantare în prezenţa adaosurilor de poliacrilamidă este deosebit de eficientă în cazul suspensiilor diluate.

Seliverstov, N. F., Petrov, B. A. şi Rize, D. F., J. Pricl. Him., **48**, nr. 7, iul. 1975, p. 1482—1486.

CHIMIE ORGANICĂ

Un model pentru oxidarea catalitică a hidrocarburilor în fază de vapori. Cu privire la oxidarea catalitică a hidrocarburilor în fază de vapori există diferite scheme, care sînt prezentate în articol. Dintre acestea, modelul mecanismului redox, propus de Mars şi von Krevelen, şi modelul absorbţiei în stare staţionară, propus de Dovnic, par să fie cele mai adecuate. Pe baza lor s-a elaborat o metodă generală pentru aprecierea coeficientului stoichiometric total pentru oxigen în cazul unei reacţii multiple. Problema a fost exemplificată folosindu-se datele experimentale obţinute la oxidarea, cu catalizator vanadat de staniu, a pseudocumenului, cînd rezultă 3,4-dimetilbenzaldehidă, acid trimelitic şi bioxid de carbon. Reacţia a fost considerată decurgînd în etape pentru care au fost calculate constantele vitezelor de reacţie. Se conclude că oxidarea pseudocumenului are loc după o schemă paralelă. Rezultatele au fost analizate şi statistic.

Balasubramanian, S., şi Viswanath, D. S., Ind. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 3, aug. 1975, p. 158—165.

Prepararea 6-clortriptofanului şi triptofanului optic activ. Cercetări efectuate recent au dovedit că 6-clortriptofonul este un agent de îndulcire nenutritiv şi manifestă activităţi biologice interesante, caractere pronunţate la izomerul D. Pe de altă parte, L-triptafonul, un amino-acid esenţial, este o importantă substanţă nutritivă. Pentru ambele substanţe nu se cunosc, însă, metode adecuate de obţinere. Pe baza relaţiei existente la echilibrul lichid-solid în sistemul în care coexistă forme optic active şi racemice, au fost stabilite condiţiile necesare pentru rezoluţia reciprocă a modificaţiilor racemice şi au fost stabilite metode practice pentru rezoluţia 6-clor-DL-triptofanului şi DL-triptofanului. Metansulfonatul de 6-clor-DL-triptofan şi *p*-fenolsulfonat de DL-triptofan au fost supuşi rezoluţiei prin proceduri de cristalizare, care au dus la randamente ridicate în cei doi amino-acizi. Aplicarea metodelor de rezoluţie optică prezintă perspective industriale.

Yamada, S., Yamamoto, M., Hongo, C şi Chibata, I., J. Agr. Food Chem., **23**, nr. 4, iul-aug. 1975, p. 653—657.

Repartiţia nitroparafinelor individuale în produsele de reacţie obţinute în urma nitrurării unui amestec de propan-butan în fază gazoasă. S-a cercetat influenţa temperaturii, a raportului molar între componentele amestecului de reacţie şi a duratei de contact asupra randamentului de obţinere a nitroparafinelor individuale în cazul nitrurării unui amestec de propan-butan cu acid azotic. Folosind modelarea matematică, s-a stabilit raportul dintre componentele nitrurate ale amestecului final şi s-au dedus ecuaţiile care exprimă conţinuturile de nitrometan, nitroetan şi nitroparafine macromoleculare rezultate în urma procesului.

Mladenov, I., Toromanova-Petrova, P. şi Jankova, T., Him. Ind.-Sofia, **47**, nr. 6, iun. 1975, p. 246—248.

MEDICAMENTE

Sinteza 6′-amino-1-*N*-[(*S*)-4-amino-2-hidroxibutiril] — 6′-deoxiliridomicinei A. După ce au sintetizat 1-*N*-[(*S*)-4-amino-2-hidroxibutiril] lividomicina A, un antibiotic activ, autorii i-au trecut la prepararea derivatului 6′-amino-6′-deoxi-, considerînd că introducerea unei grupe amino în poziţia C-6′ la antibiotice aminoglicozidice măreşte activitatea antibacterială a antibioticului respectiv.

Compusul menţionat în titlu a fost sintetizat pornind de la lividomicina A, care a fost trecută într-un derivat ciclic, un 1,6-carbamat cu grupe hidroxil libere la C-4′ şi C-6′. În continuare, grupa 6′-hidroxil a fost tasilată selectiv, apoi grupa tasil a fost înlocuită cu o grupă azido. Hidroliza parţială a ciclului de carbamat formează un amidol. Acilarea grupei amino în C-1 cu acidul (*S*)-4-amino-2-hidroxibutiric şi hidrogenarea grupei azido conduce la 6′-amino-1-*N*-[(*S*)-4-amino-2-hidroxibutiril)]-6′-deoxilividomicina A.
Se descrie sinteza 4′,6-di-*O*-metillividomicinei A, precum şi metanolizisa acidă a acesteia.

Watanabe, I, Ejima, A., Tsuchiya, T., Umezawa, S. şi Umezawa, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, nr. 8, aug. 1975, p. 2303—2305.

ANTIDĂUNĂTORI

Fotoliza tiabendazolului. Tiabendazolul posedă proprietăţi fungicide în special în cazul sfeclei de zahăr. Pentru a studia acţiunea asupra acestei plante, tiabendazolul, marcat cu carbon-14, a fost testat la lumină artificială şi la lumină solară. Pe cînd în cazul plantelor crescute la lumină artificială, tiabendazolul depus a rămas neschimbat, la plantele crescute la lumina solară, numai 78% din radioactivitate a fost identificată. Pentru a verifica dacă degradarea provine de la fotoliză s-au expus luminii solare pe plăci de sticlă pelicule de extracte de tiabendazol în acetat de etil. De asemenea s-au radiat soluţii metanolice de tiabendazol şi de benzimidazol-2-carboxilamidă cu lumină ultravioletă. Probele au fost apoi examinate prin tehnici complementare: radiochimice, cromatografice şi spectrometrice.

Jacob, T. A., Carlin, J. R., Walker, R. W., Wolf, F. J. şi Vanden Heuvel, W. J. A., J. Agric. Food Chem., **23**, nr. 4, iul-aug. 1975, p. 704—709.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Sinteza dimetilalchilaminei terţiare în poziţie finală. Sinteza directă de hidrocarburi din oxid de carbon şi apă se deosebeşte de clasica sinteză Fischer-Tropsch prin faptul că hidrogenul necesar sintezei rezultă direct ca produs intermediar prin conversia apei pe catalizator şi este apoi consumat imediat de hidrogenarea oxidului de carbon. Prin adăugare de amoniac, monometilamină şi dimetilamină la gazul de sinteză se obţin amine primare, secundare şi terţiare. Rezultatele sintezei sînt cunoscute, dar mecanismul nu este încă bine lămurit.
Autorii discută problema în cazul sintezei aminelor terţiare. După consideraţii termodinamice sînt prezentate condiţiile experimentale (reactor cu pat fix, catalizator de fier precipitat, gaz de sinteză format din 50—55% vol. CO, 24—20% vol. Ar, apă, dimetilamină în concentraţie 1,3—3,2% vol., raport constant $CO/H_2O = 2,6$, temperaturi de 190—246 °C etc.). Constatarea că: conversia dimetilaminei este independentă de conţinutul de dimetilamină din gazul de sinteză este interpretată pe baze termodinamice.

Kölbel, H., Abdulahad, I., Ralek, M., Erdöl Kohle, **28**, nr. 8, aug. 1975, p. 385—386.

Cu privire la acţiunea de îngroşare a eterilor de celuloză solubili în apă din produsele de spălare lichide. Datorită proprietăţilor pe care le manifestă, produsele de spălare lichide pînă la consistenţa de pastă s-au impus pe piaţă. Deşi un adaos de un agent de îngroşare nu este obligatoriu, el este deseori util pentru îmbunătăţirea comportării reologice, a stabilităţii şi chiar a acţiunii produselor. Pe bază de exemple, este cercetată îngroşarea unor soluţii

de electroliţi sau de tenside cu ajutorul eterilor de celuloză solubili în apă (carboximetilceluloză, hidroxietilceluloză metilceluloză). Se arată că pentru efectul de îngroşare a eterilor de celuloză solubili în apă asupra produselor de spălare lichide sau de consistenţă de pastă este hotărîtoare solubilitatea acestora. Toate explicaţiile sînt date cu ajutorul unor modele sistematice. Ca modele au fost alese soluţii de hidroxid de sodiu şi soluţii de clorură de sodiu.

Höpfner, P., Seifen-Fette-Öle-Wachse, **101**, nr. 15, sept. 1975, p. 446—450.

Obţinerea uleiurilor albe prin hidrotratare. Neajunsurile tehnologiilor clasice de obţinere a uleiurilor albe, de exemplu numărul mare de faze tehnologice, randamentele mici şi cantitatea mare de nămoluri, au devenit mai supărătoare, în condiţiile scumpirii materiilor prime şi a cerinţelor severe cu privire la protecţia mediului ambiant. Hidrogenarea catalitică poate fi adoptată cu succes la fabricarea uleiurilor albe pentru uzul medicinal sau industrial. Ea permite prelucrarea unui număr mare de uleiuri crude, atît naftenice cît şi parafinice, şi conduce la un sortiment vast de uleiuri albe de viscozităţi diferite. Procesul se conduce în două trepte. În prima treaptă, de hidrogenare blîndă pe o sulfură metalică (catalizator clasic), are loc desulfurarea şi dezaromatizarea uleiului. După stripare, uleiul parcurge treapta de hidrogenare avansată în prezenţa unui catalizator de nichel special, cu o selectivitate foarte mare, care permite desfăşurarea reacţiilor la debite mari de fază lichidă şi presiuni parţiale relativ mici de hidrogen (gaze cu sub 60% mol. hidrogen). Randamentul în produs finit este de 95—100%, ceea ce reprezintă un mare avantaj faţă de tehnologia clasică, care nu permite randamentele mai mari de 75%. Printr-o conducere adecvată a procesului se pot obţine uleiuri de puritate tehnică direct din prima treaptă de hidrogenare. Această treaptă poate servi şi drept treaptă de pregătire a materiei prime pentru tehnologia clasică, în vederea creşterii randamentului, reducerii cantităţii de reziduu şi a consumului de reactivi.

Gilbert, J. B., Olavesen, Chr. Holder, C. şi Lecomte, J., Chem. Eng., **82**, nr. 19, sept. 1975, p. 87—89.

PETROCHIMIE

Producerea de olefine prin cracarea motorinei. I. După o scurtă privire de ansamblu asupra obţinerii olefinelor, în special a etilenei, este analizat procesul USC (Ultra Selective Conversion) aplicat din 1969. Este dată schema tehnologică de cracare a motorinei şi sînt descrise: sistemul de răcire, instalaţia de fracţionare primară, proprietăţile materiei prime, echipamentul de circulaţie a produselor. În final sînt prezentate cîteva consideraţii economice.

Zdonik, S. B., şi Hayward, G. L., Hydrocarbon Processing, aug. 1975, p. 95—98.

Producerea de olefine prin cracarea motorinei. II. Structura chimică a hidrocarburilor şi conţinutul în hidrogen al compuşilor existenţi în fracţiunile petroliere care fierb în domeniul motorinei influenţează randamentele în olefine dorite şi în păcură de piroliză, nedorită. Pentru obţinerea unor indicaţii asupra calităţii relative a motorinei ca materie primă pentru piroliză foloseşte în mod avantajos BMCI (U. S. Bureau of Mines Correlation Index), care poate reprezenta concomitent un parametru pentru corelarea randamentelor în etilenă, păcură de piroliză şi alte produse de piroliză.

Green, E. J., Zdonik, S. B. şi Hallee, L. P., Hydrocarbon Processing, aug. 1975, p. 164—168.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa pigmentării asupra comportării la uscare a cernelurilor de tipar şi lacurilor care pot fi reticulate de UV. Procedeele care folosesc lumina ultravioletă pentru întărirea peliculelor de lacuri şi cerneluri de tipar au dobîndit însemnătate crescîndă în ultimii ani. Pînă în prezent nu există, însă, publicaţii referitoare la sisteme pigmentate şi la influenţa pigmenţilor asupra vitezei de uscare. Studiul întreprins a arătat că viteza de polimerizare a cernelurilor de tipar şi lacurilor reticulabile la UV este dependentă de concentraţia în sensibilizator şi de cantitatea de lumină primită, care cauzează o descompunere a sensibilizatorului în radicali. Lumina UV este dispersată şi absorbită de pigmenţii din culorile de tipar şi lacuri, permeabilitatea spectrală a pigmenţilor modificîndu-se sensibil după lungimea de undă a luminii în domeniul 200—460 nm. Pentru formarea unui număr cît mai mare de radicali, este necesar ca stabilizatorul să absoarbă în domeniul celei mai mari permeabilităţi a pigmenţilor. Viteza de uscare este proporţională cu permeabilitatea spectrală a pigmentului, ea este deci influenţată şi de grosimea peliculei.

Hencken, G., Farbe Lack, **81**, nr. 10, oct. 1975, p. 916—923.

Un nou şi multilateral goniofotometru pentru determinarea proprietăţilor optice ale acoperirilor. Deşi cu ajutorul goniofotometrului se obţin curbele de remisie măsurabile pentru suprafeţe lucioase, care dau indicaţii cu privire la abaterile probei cercetate de la comportarea ideală, metoda prezintă dezavantajul că fiind anevoioasă, necesită mult timp. Acest dezavantaj este înlăturat prin folosirea goniofotometrului cu înregistrare automată, cum este goniofotometrul Vianova, a cărui descriere şi mod de funcţionare sînt date. Pe lîngă economie de timp, aparatul permite determinarea caracteristicilor diferitelor componente care cauzează capacitatea de lucru, stabilirea unor relaţii între anumite defecte de suprafaţă şi valorile obţinute de la abaterile discrete ale unghiurilor indicate de dispozitivul de reflexie etc. Ca urmare, goniometrul automat reprezintă nu numai o perfecţionare a goniometrului uzual, ci şi o completare a mijloacelor optice folosite la caracterizarea structurii suprafeţelor lucioase.

Landstädter, E., Farbe Lack, **81**, nr. 9, sept. 1975, 806—812.

CHIMIE ANALITICĂ

Studiul comparativ al reactivilor pentru determinarea zirconiului prin metoda bazată pe fluorescenţă. S-a efectuat un studiu comparativ al caracteristicilor complecşilor pe care îi formează zirconiul cu o serie de liganzi organici. S-a stabilit că sensibilitatea metodei de determinare a zirconiului, pe baza intensităţii fluorescenţei soluţiilor obţinute, descreşte succesiv în seria: morină (0,4 N H_2SO_4; 75% vol. etanol) > cuercitină (2,4 N HCl; 80% vol. etanol) > > morină (2 N HCl; 50% vol. etanol) > cuercitină (2 N H_2SO_4; 75% vol. etanol) > salicilal-4-aminoantipirină (pH = = 1—2) > cuercitină-sulfoacid (10 N HCl, 4% vol. etanol) > > 8-oxichinolină (pH = 9).

Pilipenko, A. T., Kukibaev, T. U. şi Volkova, A. I., Ucr. Him. J., **41**, nr. 8, aug. 1975, p. 873—876.

Studiul şi utilizarea în chimia analitică a complecşilor metalici ternari ai acidului trioxiglutaric. S-a cercetat formarea complecşilor în soluţiile de acid

trioxiglutaric, care conţin azotat de fier şi cationi de plumb, zinc, cadmiu sau titan. Folosind metoda seriilor izomolare şi a raporturilor molare, s-a stabilit valoarea raportului fier/metal în complecşii ternari. În toate cazurile raportul fier/metal a fost 1/1. S-a pus la punct o metodă indirectă de dozare a plumbului (cantităţi de ordinul 10—50 mg), bazată pe scăderea densităţii optice a soluţiei de trioxiglutarat de fier în urma formării complexului ternar fier=plumb—acid trioxiglutaric.

Piatniţki, I. V., Gluşcenko, L. M. şi Babici, N. N., Ucr. Him. J., **41**, nr. 8, aug. 1975, p. 877—881.

COSMETICE

Folosirea unor derivaţi bromuraţi ai salicilanilidei în săpunuri. Există un număr însemnat de substanţe cu acţiune dezinfectantă care sînt folosite ca adaosuri la prepararea unor săpunuri: combinaţii anionactive, cationactive, neionogene; betaine, respectiv hidroxicombinaţii; cloramine etc. Recent sînt mult folosite salicilanilide halogenate, carbanilide şi bisfenoli. Se arată în ce mod diferenţiat diversele clase de combinaţii pot manifesta proprietăţi bactericide şi se prezintă reprezentanţii tipici şi mai cunoscuţi. Dintre substanţele care au o bună activitate bactericidă se remarcă în special derivaţii bromuraţi ai salicilanilidei. Pe baza experienţelor dobîndite în laborator şi pe scară semiindustrială la folosirea acestor compuşi ca adaosuri în săpunuri a fost stabilită o formulă pentru un săpun de toaletă cu proprietăţi bactericide pronunţate.
Articolul are 61 de referinţe bibliografice.

Tolman, J. şi Klecan, V., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**,, nr. 15, sept. 1975, p. 435—441.

Ambalajul pentru pulverizarea produselor cosmetice. O serie de produse cosmetice, ca: lacuri pentru păr, ape de toaletă, deodoranţi, creme pentru curăţirea pielii etc., apar pe piaţă sub formă de aerosoli (spray-uri). La prepararea unor asemenea produse interesează nu numai problemele tehnice ci şi problemele de marketing.
În lucrare sînt tratate unele aspecte legate de această problemă: principiile de bază privitoare la constituţia unui aerosol cosmetic, calitatea repartiţiei pînă şi a jetului de pulverizare; etanşeitatea ambalajului de aerosol pentru un timp, utilizarea ambalajului de aerosol pentru un timp mai îndelungat, lipsa de coroziune, lipsa degradării şi descompunerii conţinutului, prescripţii pentru produse cosmetice sub formă de aerosoli, situaţia actuală a produselor cosmetice sub formă de aerosoli.

Baschera, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 14, sept. 1975, p. 389—393.

APE REZIDUALE. POLUARE

Utilizarea carbonatului de calciu deşeu pentru purificarea gazelor reziduale cu conţinut de oxizi de sulf. S-au efectuat cercetări în vederea găsirii unui procedeu ieftin de captare a oxizilor de sulf din gazele reziduale ale fabricilor de acid sulfuric şi a termocentralelor. Drept agent de absorbţie pentru SO_2 şi SO_3 s-a folosit o suspensie apoasă de carbonat de calciu deşeu. Pe baza încercărilor de laborator s-a construit o instalaţie experimentală industrială de purificare a gazelor, prevăzută cu o coloană de absorbţie, umplută cu o suspensie de $CaCO_3$. Gazele reziduale supuse purificării, aveau iniţial un conţinut 0,1—0,8% vol. SO_2 şi 0,1—0,2% vol. SO_3. Randamentul mediu de absorbţie a fost de 75%.
Dojka, M., Przem. Chem. **54**, nr. 7, iul. 1975, p. 393—394.

Precipitarea cantităţilor mici de fluor din ape reziduale cu ajutorul oxihidraţilor de aluminiu. Îndepărtarea cantităţilor mici de fluor (15—20 mg/l) pînă la atingerea normativelor admise (1,0—1,5) mg/l) întîmpină dificultăţi importante în practica purificării apelor reziduale. S-a stabilit că absorbţia cantităţilor mici de fluor se poate realiza în condiţii bune folosind săruri de aluminiu care la valori a *p*H-ului de 6,3—6,7 formează oxihidraţi de tipul $Al(OH)^{2+}$ şi $Al(OH)_2^{+}$. Utilizînd drept agenţi de purificare $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$ şi $Al_2(SO_4)_3$, s-a putut realiza o purificare de fluor de 95—97%.
Frankullin, I. G., Bereziuk, V. G. şi Puşkarev, V. V., J. Pricl. Him., **48**, nr. 7, iul. 1975, p. 1428—1431.

Existenţa mercurului în ape şi determinarea lui analitică. Mercurul există în natură aproape peste tot, deşi în cantităţi sub limita pericolului pentru om. Cauzele răspîndirii lui în natură sînt existenţa zăcămintelor aproape de suprafaţa pămîntului şi mediul de transport — apa şi aerul. Mercurul devine, însă, un pericol cînd este folosit în industrie şi agricultură şi apoi cedat necontrolat mediului înconjurător, în special apelor. Înalta toxicitate a mercurului, faptul că tensiunea de vapori a metalului şi compuşilor săi este deosebit de mare, au necesitat metode foarte sensibile de identificare. Dintre acestea s-au remarcat în special absorbţia atomică fără flacără. Prin alegerea unor metode adecvate de dezagregare este posibil să se diferenţieze mercurul legat organic de cel anorganic.
Winkler, H. A., Chem-Ing-Tech., **47**, nr. 16, aug. 1975, p. 659—664

DIVERSE

Formarea crustelor şi împiedicarea lor la desalinizarea termică a apei de mare prin tratarea apei de mare. În articol se descrie mecanismul formării crustelor, după care sînt discutate critic diferitele metode aplicate în vederea împiedicării formării crustelor: îndepărtarea Ca şi Mg, precum şi îndepărtarea SO_4, apoi metodele referitoare la legarea agenţilor care formează cruste prin adăugare de substanţe dizolvate (inhibitori, adaosuri care modifică *p*H-ul). În final sînt arătate posibilităţile de cristalizare preferenţiate a agenţilor care formează crusta.
Se trage concluzia că problema formării crustelor pe suprafeţele încălzite ale instalaţiilor de desalinizare termică a apei de mare nu a fost rezolvată satisfăcător pînă în prezent. Metodele propuse în acest scop nu sînt încă perfecte sau sînt costisitoare.
Panahandeh, H., Chem., -Ing., -Tech, **47**, nr. 16, aug. 1975, p. 664—670.

Golirea automată a sacilor. A fost construită o maşină automată cu o capacitate de golire de pînă la 800 saci/oră. Maşina cuprinde un sistem de tăiere transversală a sacului, un dispozitiv de prindere şi busculare la 90° a jumătăţilor de sac şi un sistem de vibrare care uşurează curgerea materialelor. Pentru golirea din saci a materialelor tasate este prevăzut un sistem de aer comprimat. Sistemul de evacuare din maşină a sacilor goliţi poate fi cuplat direct cu o piesă de balotat. Maşina lucrează în depresiune, ceea ce, împreună cu filtrul montat în maşină, asigură o funcţionare fără prăfuire. În caz de necesitate, maşina poate fi montată direct pe sistemul de sitare a materialului.
* * * Packung Transport, nr. 9, sept. 1975, p. 394.

* * *

cronică

A VIII-a Conferinţă internaţională de energetică industrială, Gdansk (Polonia) 8—13 septembrie 1975.

Organizată de societăţi ştiinţifice şi tehnice din ţările socialiste, cea de-a 8-a Conferinţă internaţională de energetică industrială, a avut drept scop scoaterea în evidenţă a noi mijloace, rezerve şi căi care să conducă la dezvoltarea raţională a economiei de energie în ţările participante. La lucrările conferinţei au participat circa 700 de reprezentanţi din diverse ministere, uzine, institute de cercetare, proiectare şi învăţământ superior din Austria, R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, Elveţia, Franţa, R. D. Germană, R. F. Germania, R. P. Polonă, R. S. România, Suedia, R. P. Ungară şi U.R.S.S.

Lucrările conferinţei s-au desfăşurat la Gdansk — Polonia, între 8 şi 13 septembrie 1975, în cadrul a cinci secţii de comunicări, însumînd 107 referate, 3 simpozioane şi 6 grupe specializate pe ramuri.

Secţia I: Tendinţe de dezvoltare a tehnologiilor industriale care absorb intensiv energie şi energetica lor.

Secţia a II-a: Scheme de sisteme energetice industriale, optimizarea lor şi fiabilitatea alimentării cu energie.

Secţia a III-a: Alegerea sistemelor energetice industriale avîndu-se în vedere protejarea mediului înconjurător.

Secţia a IV-a: Modernizarea echipamentelor energetice şi metode de apreciere a calităţii lor.

Secţia a V-a: Utilizarea energiei secundare şi echipamentele necesare în acest scop.

Simpozionul 1: Indicatori unitari ai consumurilor de energie în industrie.

Simpozionul 2: Formarea de cadre de energeticieni industriali.

Simpozionul 3: Probleme de fiabilitate în energetica industrială.

Cele 6 grupe de lucru specializate pe ramuri au dezbătut probleme energetice specifice industriei chimice, siderurgice, textile, materialelor de construcţii, hîrtiei şi marinei.

Din cele 32 de rapoarte prezentate şi din discuţiile purtate în cadrul secţiei I au rezultat următoarele:

— micşorarea consumurilor energetice trebuie obţinută în principal, prin modernizarea instalaţiilor tehnologice, investiţiile necesare urmînd a se amortiza în circa 1,6—2,5 ani;

— necesitatea modernizării instalaţiilor în funcţiune trebuie fundamentată pe bilanţuri energetice, evidenţiindu-se cauzele pierderilor;

— gruparea instalaţiilor în vederea micşorării distanţelor de transport pentru diversele forme de energie, ca element de micşorare a pierderilor de energie.

În cadrul secţiei a II-a au fost analizate 36 de referate în care au fost expuse măsuri privind micşorarea pierderilor de energie prin alegerea corespunzătoare a schemelor de alimentare cu energie şi a echipamentelor cu fiabilitate ridicată. S-a apreciat că dimensionarea instalaţiilor tehnologice pentru funcţionarea în afara orelor de vîrf trebuie analizată prin rezultatul optim adus în consumul energetic la nivelul economiei naţionale.

Această acţiune trebuie încurajată prin tarife protecţioniste pentru energia consumată în regim tampon.

Lucrările secţiei a III-a au analizat în cadrul a opt referate, posibilitatea combaterii poluării mediului înconjurător cu reziduuri industriale toxice, termice şi frigorifice, rezultate din procese chimice sau din utilizarea combustibililor solizi, lichizi sau gazoşi.

Un număr de 18 referate au analizat în cadrul secţiei a IV-a, elementele necesare pentru aprecierea caracteristicilor echipamentelor energetice. Se consideră, „modern" un echipament recent produs, care este caracterizat prin valori mai ridicate ale parametrilor tehnico-economici de funcţionare şi întruneşte adeziunea beneficiarilor, exprimată prin: gradul cererii echipamentului pe piaţă; — răspîndirea echipamentului, — momentul introducerii echipamentului în exploatare.

Nivelul tehnic al echipamentelor trebuie apreciat prin bilanţul exergetic. Se apreciază că întocmirea acestui bilanţ este mai dificilă, dar se obţine o indicaţie mai exactă asupra profunzimii recuperărilor, a uzurii fizice şi morale.

Prin dotarea cu aparatură de măsură, control şi reglare, este posibilă păstrarea parametrilor de funcţionare în jurul valorilor optime, rezultate din bilanţurile energetice, cărora le corespund, evident, pierderi minime. Prin automatizări se urmăreşte, de asemenea, să se obţină o micşorare a perioadelor de oprire a proceselor de producţie, în cazul unor întreruperi în alimentarea cu energie.

Referatele şi discuţiile din cadrul secţiei a V-a au dezbătut efectele economice, energetice şi de prevenire a poluării mediului prin utilizarea resurselor energetice secundare. Au fost prezentate posibilităţi privind utilizarea căldurii pierdute la temperaturi joase sau punerea în valoare a energiei chimice reziduale.

La această conferinţă, delegaţia M.I.Ch. a prezentat un număr de 3 referate, şi anume:

— Model matematic pentru sistemul energetic al uzinelor de sodă amoniacală (S 1).

— Contribuţii la optimizarea schemelor de alimentare cu energie electrică a instalaţiilor de electroliză pentru producerea clorului şi a sodei caustice în România (S2).

— Rezultate experimentale ale încercărilor privind acţionări electrice cu motoare sincrone la scurte întreruperi ale tensiunii de alimentare (S4).

În intervenţiile făcute, delegaţia M.I.Ch. a insistat asupra inconvenientelor indicatorilor energetici actuali şi a arătat că bilanţurile energetice globale şi bilanţurile exergetice extinse la nivelul întregului proces energotehnologic al sistemelor de producţie chimice permit determinarea „apelului la resursele energetice primare" şi a „randamentului energetic global" — doi indicatori sistemici energetici noi —, utili în aprecierea concepţiei, realizării şi exploatării instalaţiilor tehnologice.

În cadrul acestei conferinţe s-au evidenţiat problemele cu care sînt confruntaţi energeticienii industriali, iar din prezentarea preocupărilor diverselor grupe de specialişti a rezultat un schimb util de păreri privind moduri de rezolvare posibilă în stadiul actual al tehnicii. Dintre acestea, se remarcă următoarele lucrări care privesc industria chimică:

— Probleme de raţionalizare a economiei energetice pe baza optimizării bilanţului consumurilor de combustibil şi energie.

— Metodă de analiză a proceselor sub aspect energetic şi aplicaţii pe procedeul de fabricaţie a acetilenei.

— Exigenţele energetice în procesele de cracare a hidrocarburilor.

— Probleme fizico-chimice la reducerea pierderilor de energie în procesele chimice de proporţii industriale.

— Identificarea ansamblului compresor — turbină cu vapori, ca un element complex de comandă al sistemelor tehnologice.

— Aspecte economice de utilizare a consumatorilor de energie electrică reglabili, susceptibili de influenţare prin sarcina reţelei.

— Consideraţii privind determinarea daunelor provocate de întreruperi în alimentarea cu energie electrică a consumatorilor industriali din petrochimie.

— Proiectarea instalaţiilor industriale ţinînd seamă de posibilitatea introducerii consumatorilor-tampon. Limitele de utilizare a curbei de putere liberă.

— Criterii termotehnice pentru alegerea schemelor şi echipamentelor pentru decontaminarea de deşeuri toxice produse de uzine chimice.

— Influenţa turnurilor de răcire asupra împrejurimilor.

— Principii şi rezultate ale analizei exergetice a proceselor chimice.

— Posibilităţi de utilizare a căldurii pierdute la joasă temperatură pentru încălzirea locuinţelor şi pentru climatizări.

În anul 1977, cea de-a IX-a Conferinţă internaţională de energetică industrială va fi organizată în R.S.România şi ca urmare se aşteaptă din partea specialiştilor energotehnologici români o contribuţie deosebită în acţiunea permanentă de raţionalizare a consumurilor diverselor forme de energie în industria chimică.

I. NICOLAE

▲ ▲ ▲

recenzie

* * * Transurane. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zür achten Aüflage. Band 20. Teil Dl: Chemie in Lősung. **Transuraniene. Gmelin, Manual de chimie anorganică. Supliment la ediția opta. 20. Partea Dl: Chimia în soluție.** Editura Springer, Berlin, 1975, 176 p. Elementele transuraniene (nr. at. 93—103), numite și „artificiale", prezintă o excepțională importanță practică. Acestea nu există în natură, au fost descoperite doar de vreo 30 de ani și sînt astăzi studiate și cunoscute mai mult decît multe alte elemente „clasice". La început au fost folosite în scopuri militare, iar astăzi prezintă o mare importanță, întrucît prin intermediul plutoniului, ar putea fi asigurată energia necesară pe o perioadă de timp aproape incalculabilă — de mai multe sute de mii de ani.

Studiului acestor elemente i s-a consacrat o bogată literatură. Informațiile sintetizate de Institutul Gmelin sînt publicate în șapte volume, ce cuprind literatura de specialitate pînă în anul 1970 și, în multe secțiuni, chiar pînă la date mai recente, astfel: părțile Al-I, Al-II, și A2 tratează „Elementele", partea B—„Metalele și aliajele", partea C—„Compușii", părțile Dl și D2—„Chimia în soluție".

Întrucît hidrometalurgia este cel mai important sistem de recuperare și separare a elementelor transuraniene, un mare număr de investigații de bază s-a dezvoltat în această direcție.

„Chimia în soluție" este studiată în opt capitole repartizate în două volume. Partea D1, vol. 20, cuprinde primele cinci capitole și tratează chimia elementelor transuraniene în soluții apoase. În capitolul 1 (Lb. Engleză), sînt expuse proprietățile fizice, mecanice și termice, electrice și magnetice ale soluțiilor apoase de elemente transuraniene de diferite concentrații. Curbe și tabele ilustrează aceste proprietăți.

Secțiunea următoare (Lb. Franceză) prezintă electrochimia elementelor respective în soluții apoase: metodele de obținere a elementelor transuraniene cu diverse grade de oxidare a ionilor; potențialele de oxidoreducere a cuplurilor de oxizi cu grade diferite de oxidare ale aceluiași element; electromigrarea ionică și electroforeza elementelor transuraniene. Scheme, tabele și curbe dau indicații complete despre metodele de studiu, mediul în care se lucrează, valori de potențiale, dozări în soluții etc.

Reacțiile de oxidoreducere în soluție apoasă, care stau la baza procedeelor de separare și de purificare a elementelor transuraniene, sînt studiate în capitolul 3 (Lb. Franceză).

Acest capitol cuprinde toate reacțiile care implică o schimbare de valență a elementului — cu excepția celor induse de radioactivitatea proprie a elementului sau de iradierea cu o sursă străină de radiații ionizante —, dîndu-se reacțiile de dismutație, de remutație și de schimb izotopic al ionilor elementelor respective în soluție, cu indicarea mediului solvent, a reacției, a reactivului, a condițiilor de temperatură, de concentrație, de atmosferă etc. Într-un spațiu grafic deosebit de vast, este expus plutoniul. Pentru prezentarea sintetizată a reacțiilor descrise în acest capitol, s-a folosit calculul mărimilor termodinamice de activare referitoare la diferitele etape ale fiecărei reacții. După un tablou general cuprinzînd rezultatele calitative, se prezintă o vedere sistematică a tuturor rezultatelor cantitative. Reacțiile sînt clasate în funcție de tipul reactivului (molecular, ionic sau solid) și al mediului de reacție (acid sau bazic). La caracterizarea generală a reacțiilor de oxidoreducere a elementelor transuraniene, se dau patru tabele indicînd:

a) reacții ce nu implică formarea sau ruptura de legături metal-oxigen;

b) reacțiile ce implică ruptura de legături metal-oxigen;

c) reacțiile ce implică formarea de legături metal-oxigen;

d) reacțiile ce implică și formarea și ruptura de legături metal-oxigen.

Circa 300 de indicații bibliografice încheie capitolul reacțiilor de oxidoreducere a elementelor transuraniene în soluții apoase.

În capitolul 4 (în Lb. Engleză) se tratează precipitarea și coprecipitarea elementelor transuraniene din soluțiile apoase, prin intermediul unui agent de precipitare (reactiv), procese care stau la baza extragerii acestor elemente din compușii care le conțin. Capitolul cuprinde un tabel cu indicarea comportării de coprecipitare a actinidelor cu diverși compuși, metodele de lucru, solvenții și reactivii cei mai indicați, regulile de tratare a soluțiilor pentru obținerea unei anumite selecții de elemente sau a unui anumit randament (de cantitate), curbe de concentrații și de solubilități, tabele de compuși pentru coprecipitare, corespondența gradelor de oxidare ale ionilor elementelor transuraniene cu ale cationilor purtători. Peste 150 de trimiteri bibliografice încheie acest capitol.

Ultimul capitol al părții D1 (Lb. Engleză) cuprinde chimia complexelor elementelor transuraniene în soluție apoasă. Extrem de radioactive și obținute în cantități foarte mici, aceste complexe limitează folosirea multora dintre tehnicile normale de studiu în soluții apoase. De asemenea, tendința lor de a se lăsa foarte ușor hidratate și hidrolizate îngreuiază studierea pe această cale. S-a recurs la analogia dintre chimia lantanidelor și aceea a actinidelor, pentru studierea acestora din urmă, mai ales datorită stărilor de oxidare foarte nestabile ale transuranienelor. După expunerea hidratării și hidrolizării transuranienelor în ordinea valențelor (III—VII) — ilustrată de curbe de polimerizare, de un tabel cu constantele de stabilitate, de datele termodinamice pentru hidroliza ionilor transuranieni și de constantele de solubilitate — urmează studiul complexelor peroxidice, apoi al complexelor cu anioni ai acizilor mono- și multiprotonici, cu anionii acizilor mono- și policarboxilici, substituiți și nesubstituiți, precum și cu alți complexanți organici. Complexele polinucleare cu ioni metalici străini încheie capitolul și volumul. La acest capitol sînt peste 350 de indicații bibliografice.

Continuarea „Chimiei în soluție" a elementelor transuraniene se află în partea D2, vol. 21, și conține: extracția cu solvenți organici, reacțiile schimbului de ioni în solvenți organici, soluții de elemente transuraniene în săruri topite.

VIORICA ANTOHI

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ • REVISTA DE CHIMIE

Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și Administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont viramenl 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, Calea Griviței nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, București. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

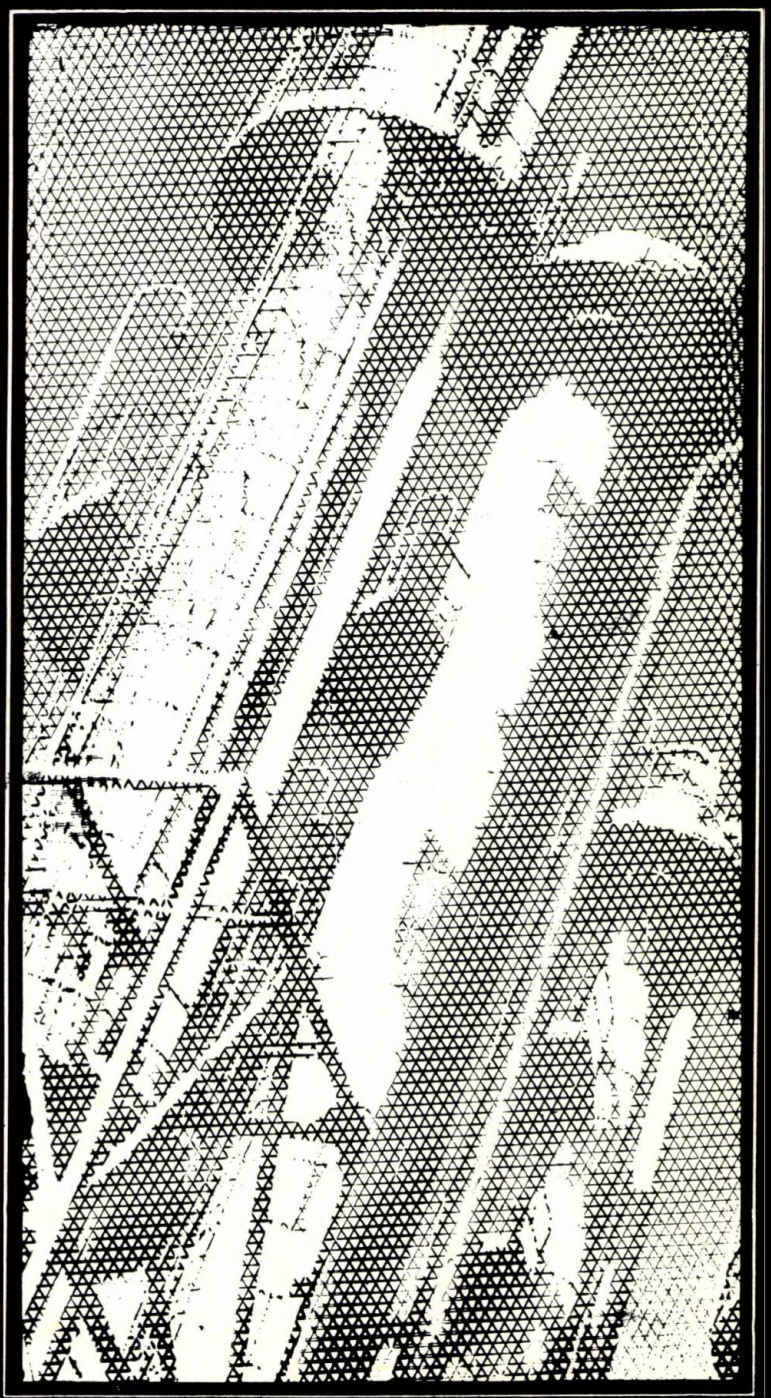
THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17.1%)

Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI BUCUREŞTI

coordonează un important sector al industriei chimice din România.

Cele 17 întreprinderi coordonate de către Centrală, produc o gamă foarte largă de medicamente, cosmetice și produse de parfumerie, coloranți, lacuri și vopsele, săpunuri, detergenți și alte produse chimice de uz casnic.

Cîteva date sînt concludente:

- Industria de medicamente realizează aproximativ 130 substanțe active și 1100 sortimente condiționate.
- 95% din necesarul intern de medicamente — incluzînd ultimele tipuri care aparțin tuturor grupelor terapeutice cunoscute pe plan mondial — se fabrică în țară.
- Se produc aproape 200 sortimente de coloranți pentru textile, fibre sintetice, mase plastice, lacuri și vopsele, cerneluri, articole de uz casnic.
- Se fabrică circa 1700 sortimente de lacuri și vopsele și circa 680 sortimente de cerneluri pentru imprimare.
- În ultimii ani s-au produs peste 400 noi sortimente de cosmetice.
- Cea mai mare parte a medicamentelor, cosmeticelor, coloranților și lacurilor se fabrică după tehnologii originale.
- Cercetarea științifică în acest domeniu se face sub egida și îndrumarea Institutului Central de Cercetări Chimice care reunește 15 institute specializate de cercetare. Dintre cele mai importante unități menționăm: Institutul de cercetări chimice — ICECHIM, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele. Colectivele de cercetări din cadrul Ministerului sănătății — Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice, Academiei R.S.R., centrele universitare din București, Iași, Timișoara, Cluj-Napoca își aduc o contribuție de seamă la dezvoltarea tehnologiilor din acest sector.
  Instalațiile unităților din cadrul Centralei au fost elaborate pe baza proiectelor Institutului de proiectări tehnologice pentru industria chimică și Institutului de proiectări pentru utilaj chimic.
- Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri cooperează la industrializarea unor tehnologii cu firme de renume din străinătate printre care BAYER, CIBA-GEIGY, PFIZER, HAMOLL, HELENA RUBINSTEIN, VIA NOVA, STOLL-LACK.
- Produsele Centralei sînt exportate în peste 50 de țări ale lumii prin intermediul întreprinderii românești de comerț exterior CHIMIMPORTEXPORT.

La început de an, Centrala Industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri și întreprinderile componente așteaptă sugestii și propuneri referitoare la îmbogățirea sortimentelor și introducerea în fabricație de noi produse.

Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri și întreprinderile componente sînt oricînd gata să răspundă tuturor solicitărilor privind nomenclatorul produselor și condițiile de livrare a acestora.

COMCL ROMANIA

Rugăm adresați-vă la

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

Bd. Ion Şulea nr. 246
București — ROMÂNIA
Telefon: 43 27 50
Telex: 11838

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT BUCUREŞTI

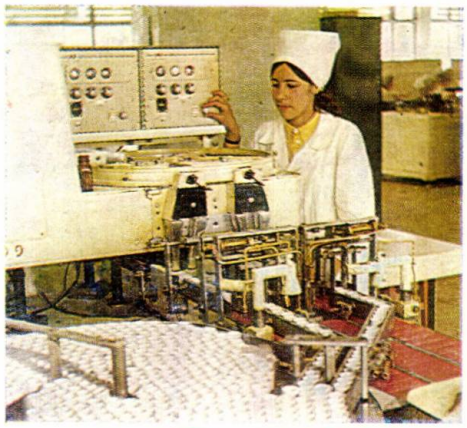
CHIMIMPORTEXPORT

Bul. Republicii nr. 10, Telefon: 16 06 36
Telex: 011184, 011185, Căsuța poștală 525
Telegrame: CHIMIMPORTEXPORT
București — ROMÂNIA

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE BUCUREȘTI

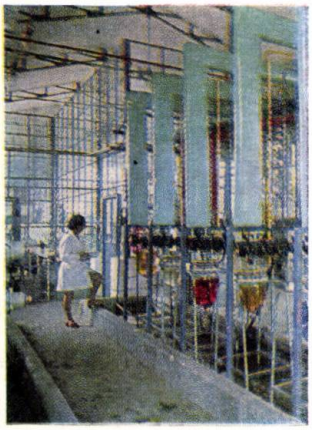
Bd. Ion Șulea nr. 246, sector 4
București — ROMÂNIA

Industria românească de medicamente produce aproximativ 130 substanțe active și circa 1100 sortimente condiționate



Produce:

Specialități farmaceutice condiționate sub formă de fiole, comprimate, drajeuri, capsule operculate, pulberi, granule și soluții perfuzabile: vitamine, antipiretice, sulfamide, tonice, trofice și reconstituante, tuberculostatice, cardiotonice și cardiovasculare, anestezice, antimicotice, antihelmintice, antitusive, parasimpatolitice, spasmolitice, diuretice, antiseptice intestinale, hepatoprotectoare, antidiabetice, antigutoase, soluții perfuzabile, calciterapice, narcotice, hipnotice, neuroleptice, analgezice-stupefiante, anestezice locale, antihistaminice, înlocuitori ai masei circulatorii, substanțe de contrast, microcomprimate pentru antibiograme, produse dietetice.

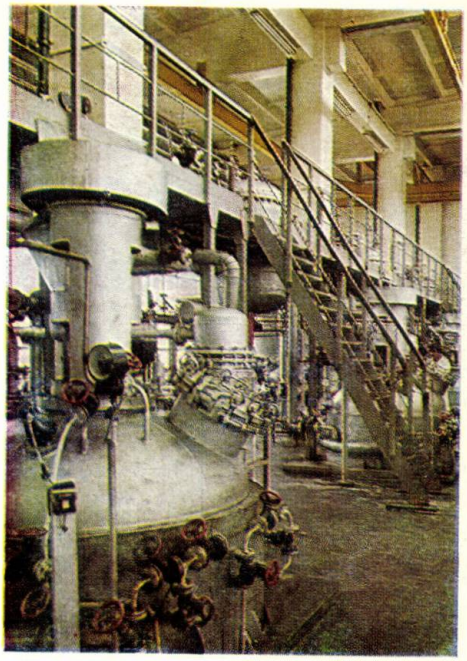


ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE

BIOFARM

Str. Logofăt Tăutu nr. 99, sector 4
București — ROMÂNIA

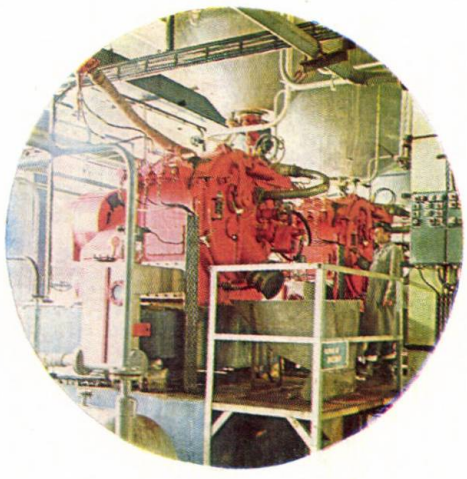
Profilată pe fabricarea medicamentelor extrase din produse animale și vegetale, întreprinderea Biofarm realizează specialități farmaceutice, condiționate sub formă de fiole, comprimate, drajeuri, pulberi și soluții:
antipiretice și dezinfectante, corticosteroizi, hormoni estrogeni, hormoni antehipofizari și hipofizari, antidiabetice, enzime și inhibitori, antiateromatoase și hipocolesterolemiante, fermenți digestivi, specialități otorinolaringologice, modificatoare ale secreției bronșice, coleretice și colecistochinetice, iritante și cheratolitice.



ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE

TERAPIA

Str. Deltei nr. 5
Cluj-Napoca — ROMÂNIA



Produce:

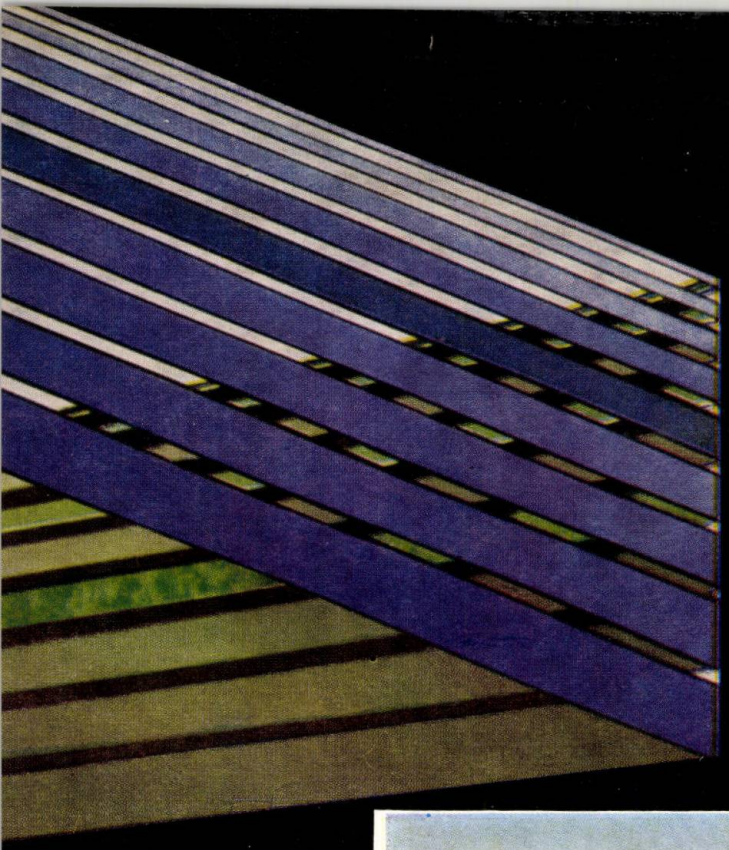
Specialități farmaceutice condiționate sub formă de fiole, comprimate, drajeuri, pulberi și soluții: tranchilizante, antiepileptice, antiparkinsoniene, analgezice-stupefiante, antihipertensive și coronarodilatatoare, stimulatoare ale hematopoezei, eritropoezei și leucopoezei.
Această întreprindere fabrică un mare număr de medicamente pe baza unor sinteze de mare complexitate tehnică.

ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE IAȘI

Str. Valea Lupului
Iași — ROMÂNIA

Axată în principal pe producția unei game larg
de antibiotice, întreprinderea realizează:
antibiotice de biosinteză și semisinteză: antihe
moroidale, flebotonice; specialități dermatolo
gice: antialergice, antipruriginoase, antiinflama
toare, antimicrobiene, protectoare și cherato
plastice. În ultima perioadă această întreprinder
s-a specializat în fabricarea de medicamente p
bază de plante medicinale.

MEDICAMENTE ROMÂNEȘT



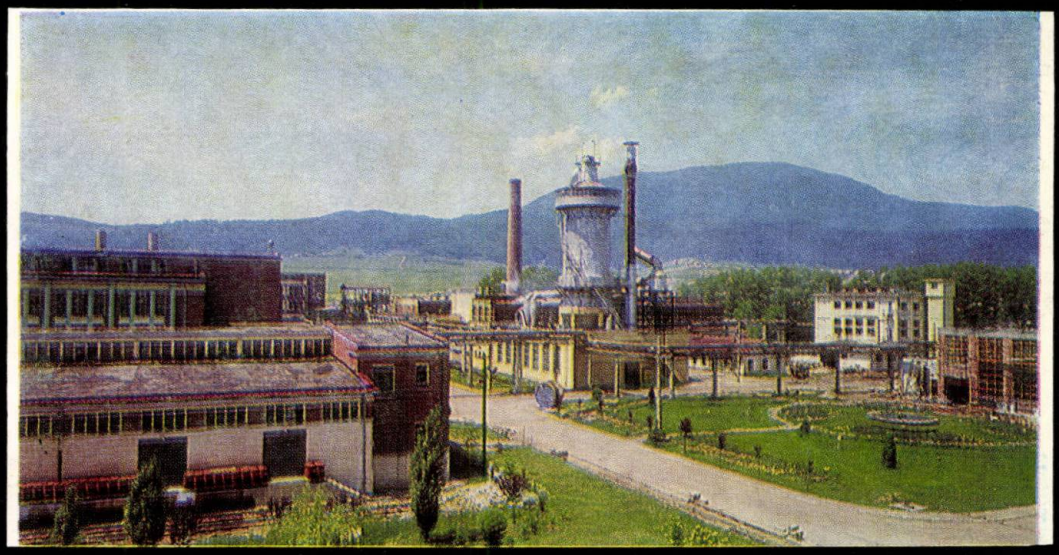
ÎNTREPRINDEREA DE COLORANȚI
COLOROM

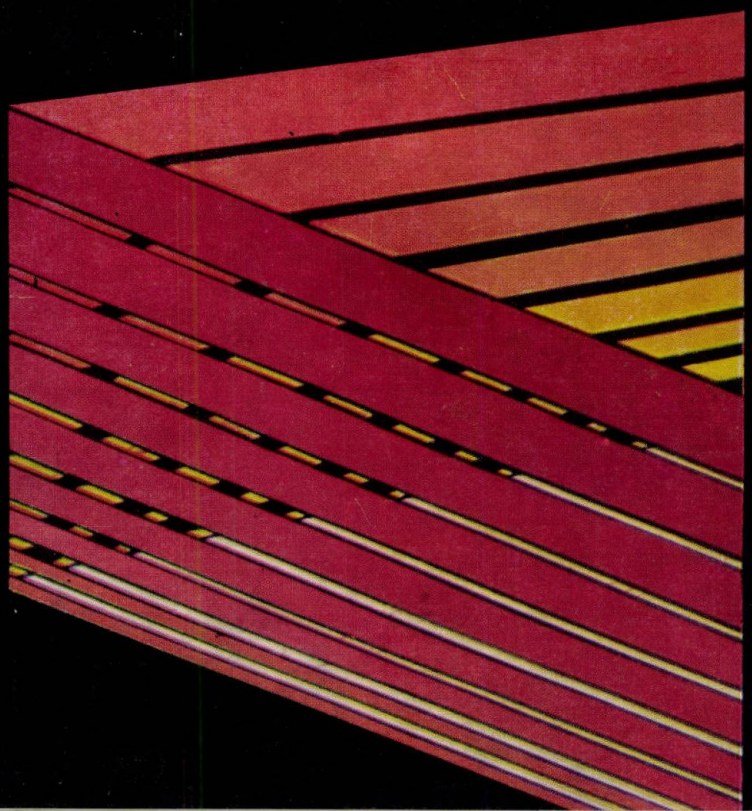
Bd. Armatei Roșii nr. 27
Codlea — ROMÂNIA

Produce:

- Coloranți acizi, coloranți cromatabili, coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți de sulf, coloranți anionici pentru piele și blănuri.
- Pigmenți pentru imprimare textilă, pigmenți pentru mase plastice și cauciuc.
- Auxiliari pentru cauciuc.
- Hîrtie heliografică.

N ROMÂNIA
E FABRICĂ
APROAPE 200
ORTIMENTE
DE
COLORANȚI





ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI
SINTOFARM

Str. Ziduri între Vii nr. 22
București — ROMÂNIA

Produce:

- Medicamente de sinteză, sulfamide, antidiabetice, edulcoranți.
- Coloranți acizi, coloranți pentru fibre poliacrilonitrilice, coloranți de sulf, coloranți naftoli, indulină, rășini epoxidice.

COMEC ROMANIA

COSMETICE ROMÂNEȘTI

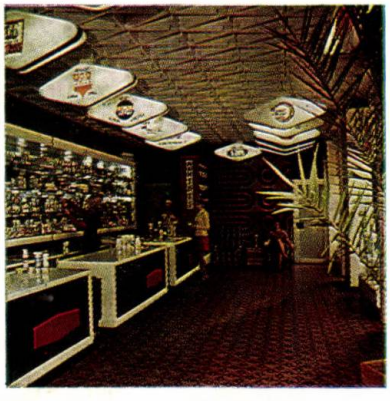
MIRAJ

Str. Răcari nr. 5
București — ROMÂNIA

INDUSTRIA ROMÂNEASCĂ A PRODUS ÎN ULTIMII ANI 400 NOI SORTIMENTE DE COSMETICE

NIVEA

Str. Karl Marx nr. 49
Brașov — ROMÂNIA



FARMEC

Str. H. Barbusse nr. 16
Cluj-Napoca — ROMÂNIA

Parfumuri și ape de toaletă fine, loțiuni, creme, farduri, rujuri, șampoane, deodorante, produse de cosmetică fină, paste de dinți, creme de ras, plasturi antiseptice, emplasturi adezive, săpun de toaletă, produse chimice de uz casnic — majoritatea sub formă de spray-uri.

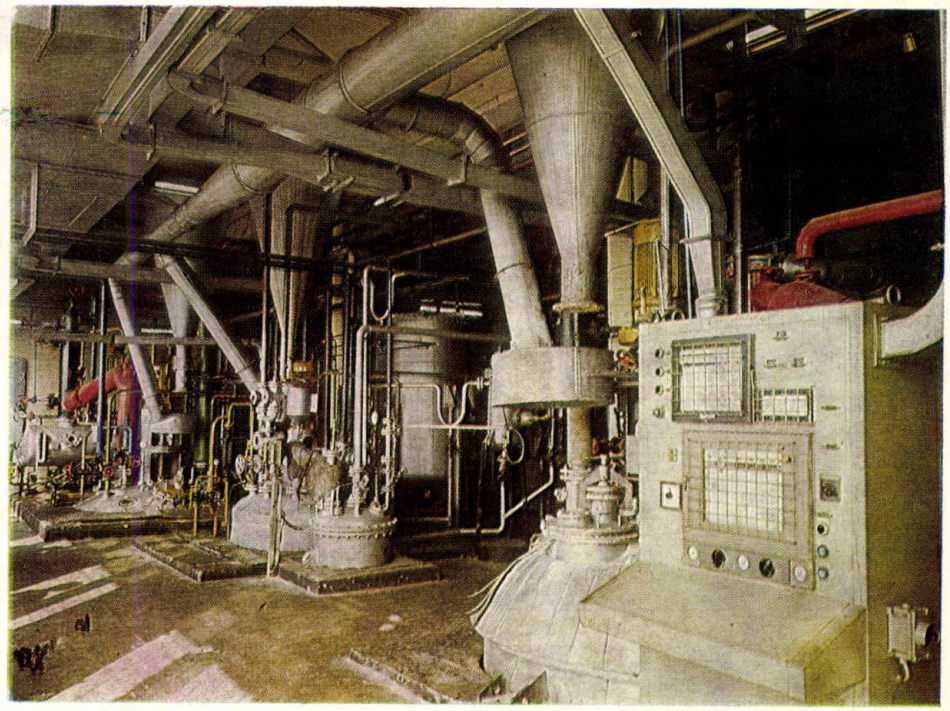
Intreprinderile românești realizează circa 1700 sortimente de lacuri și vopsele și circa 680 sortimente de cerneluri precum și numeroase sortimente de rășini sintetice, solvenți, auxiliari pentru prelucrarea maselor plastice

ÎNTREPRINDEREA DE LACURI ȘI VOPSELE
POLICOLOR

Bd. Ion Șulea nr. 309
București — ROMÂNIA

Produce:

Emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autovehiculelor; lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne ale mobilei; rășini poliesterice pentru turnare de nasturi, plăci ondulate, laminate sau pentru alte diferite articole presate cu duritate mare; rășini poliesterice pentru armare cu fibre de sticlă; rășini epoxidice pentru uz electrotehnic; rășini epoxidice pentru adezivi; cerneluri pentru ziare și ediții de carte, pentru lucrări de artă, pentru diverse ambalaje, toate pentru o gamă variată de suporturi și anume: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, p.v.c., folii metalizate, tablă metalică.



NTREPRIN-
EREA
E LACURI
VOPSELE
ZUR

. Peneș Curcanul nr. 3—5
nișoara — ROMÂNIA

oduce:

uri, grunduri, emailuri pe bază de rășini polimerizare (emailuri perclorvinilice); lacuri, nduri, chituri, vopsele și emailuri pe bază rășini alchidice combinate; emailuri pe bază rășini de modificare a produselor naturale; anți pentru lacuri și vopsele pe bază de vați celulozici; săpunuri superioare de rufe, etă și semitoaletă.

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ
SINTEZA

Șoseaua Borșului km. 7
Oradea — ROMÂNIA

Produce:

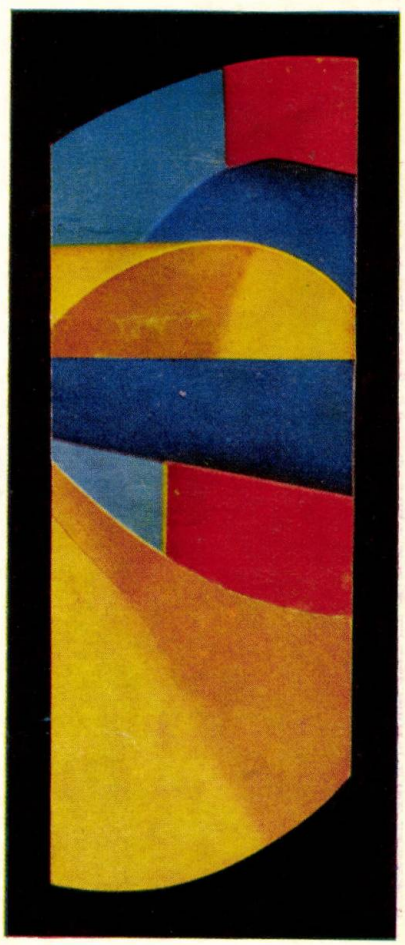
Lacuri și vopsele pe bază de uleiuri vegetale; pigmenți anorganici; produse de sinteză organică; acid acetilsalicilic, acid benzoic, benzoat de sodiu; insecticide organofosforice; stabilizatori și umpluturi active pentru p.v.c.

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ
SOLVENTUL

Spl. Nicolae Titulescu nr. 31
Timișoara — ROMÂNIA

Produce:

Plastifianți pentru mase plastice, cauciuc și articole macromoleculare; acid acetic de fermentație, acid lactic, alcool metilic și izoamilic, mangal de retortă, carbonat de calciu precipitat.



Intreprinderile românești oferă o gamă largă de detergenți și săpunuri, precum și auxiliari pentru diferite sectoare industriale

ÎNTREPRINDEREA DE DETERGENȚI **DERO**

Bd. Republicii nr. 35
Ploiești — ROMÂNIA

ÎNTREPRINDEREA DE DETERGENȚI TIMIȘOARA

Calea Buziașului nr. 35
Timișoara — ROMÂNIA

Produc:

Detergenți condiționați lichizi și granule cu un înalt grad de biodegradabilitate; auxiliari pentru industria metalurgică, auxiliari pentru industria textilă și de pielărie.

ÎNTREPRINDEREA DE SĂPUNURI **STELA**

Șos. Colentina nr. 54
București — ROMÂNIA

Produce:

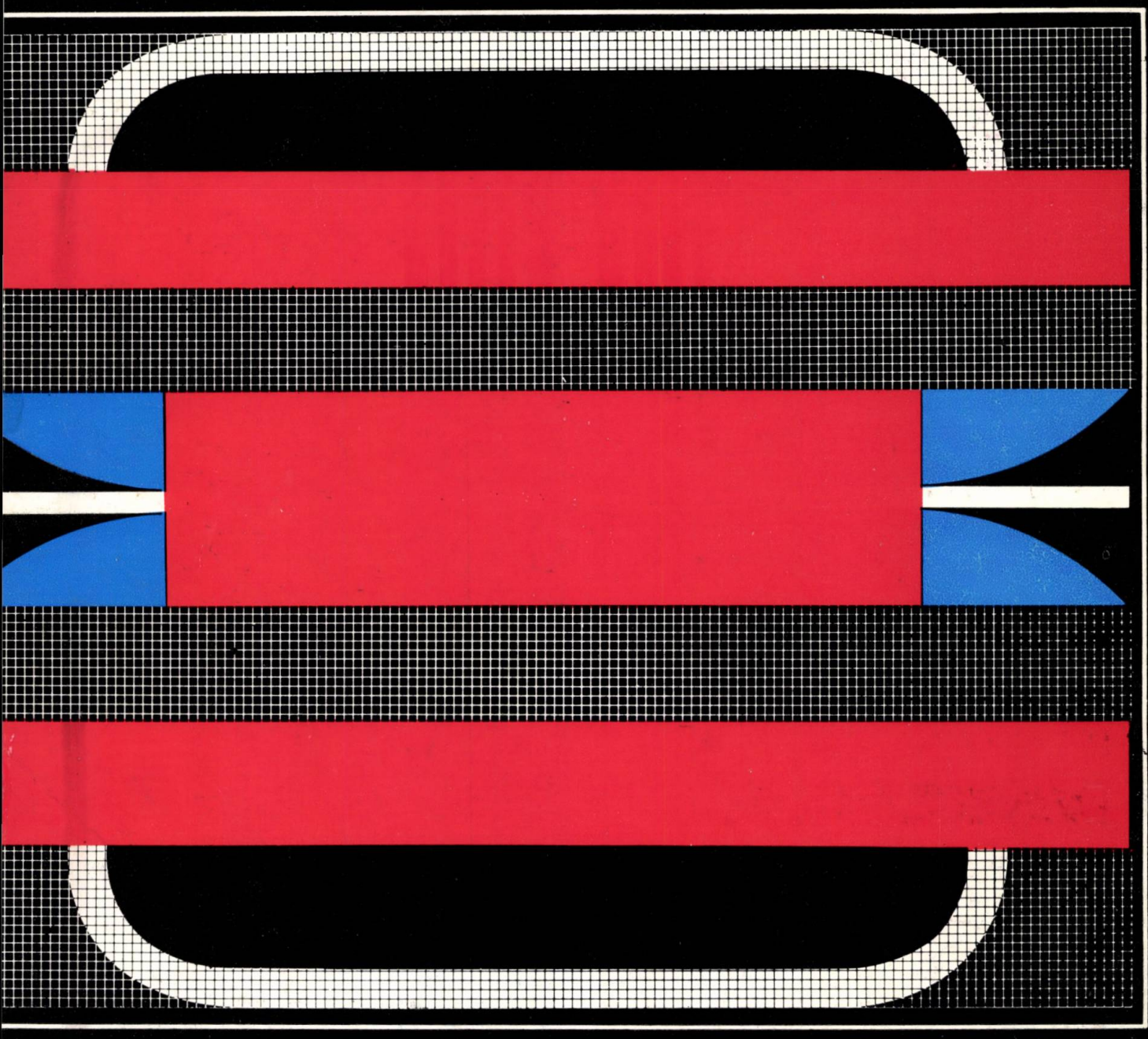
Săpun de rufe de concentrație 60—72%, nur
roase sortimente de săpunuri de semitoale
toaletă și săpunuri fine de toaletă, artic
chimico-casnice; tananți sintetici; stabilizat
p.v.c.; lubrifianți pentru industria metalurgi
acid sebacic.

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ MĂRĂȘEȘTI

Șos. Națională nr. 6
Mărășești — ROMÂNIA

Produce:

Acizi grași sintetici, detergenți și prafuri
curățat, cleiuri naturale și gelatină, cărb
animal, făină de oase calcinată.



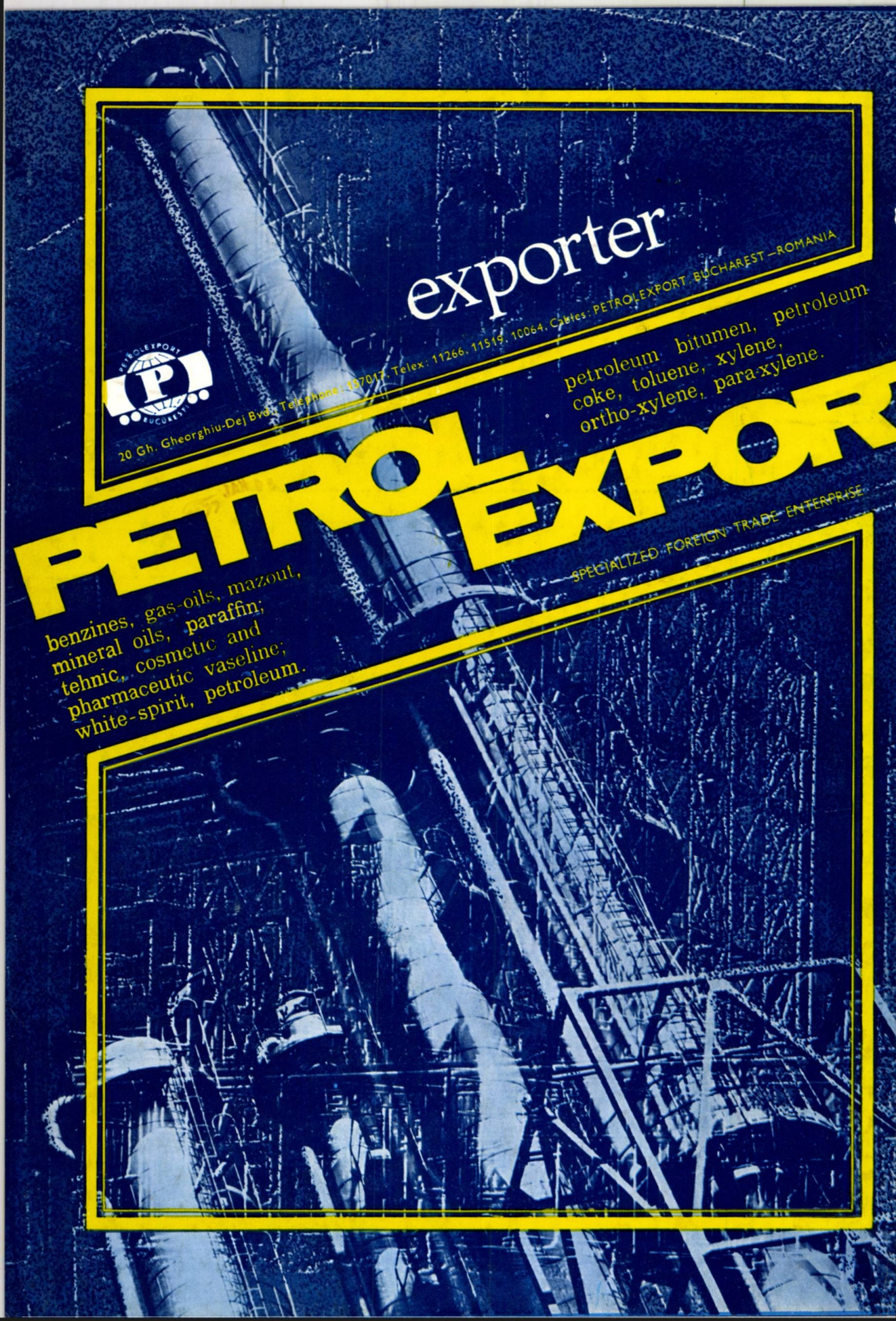
DANUBIANA

Exports:

Tyres and tubes for passenger cars, agricultural machines, tractors and lorries: technical
er articles, articles processed from plastics,
C. granules, etc.
netic fibres and yarns (polyacrylic, poly-
c, polyesteric, polypropylenic), caprolactam, adipic acid.
Chemical fertilizers (ammonium nitrate, urea, limestone, complex fertilizers), solvents (methanol, butanol), polyvinyl acetate, aniline oil, trisodium phosphate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, catalysts for the ammonia industry, etc.

IALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
. Spl. Independenței, Telephone: 495060
11489, 11748, 11842 DANAZ — R
: 3250, Cables: DANAZ — R

BUCHAREST ★ ROMANIA


exporter
PETROLEXPORT BUCUREȘTI
20 Gh. Gheorghiu-Dej Bvd. Telephone: 157017. Telex: 11266, 11519, 10064. Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST – ROMANIA
petroleum bitumen, petroleum coke, toluene, xylene, ortho-xylene, para-xylene.
PETROL EXPORT
SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
benzines, gas-oils, mazout, mineral oils, paraffin; tehnic, cosmetic and pharmaceutic vaseline; white-spirit, petroleum.

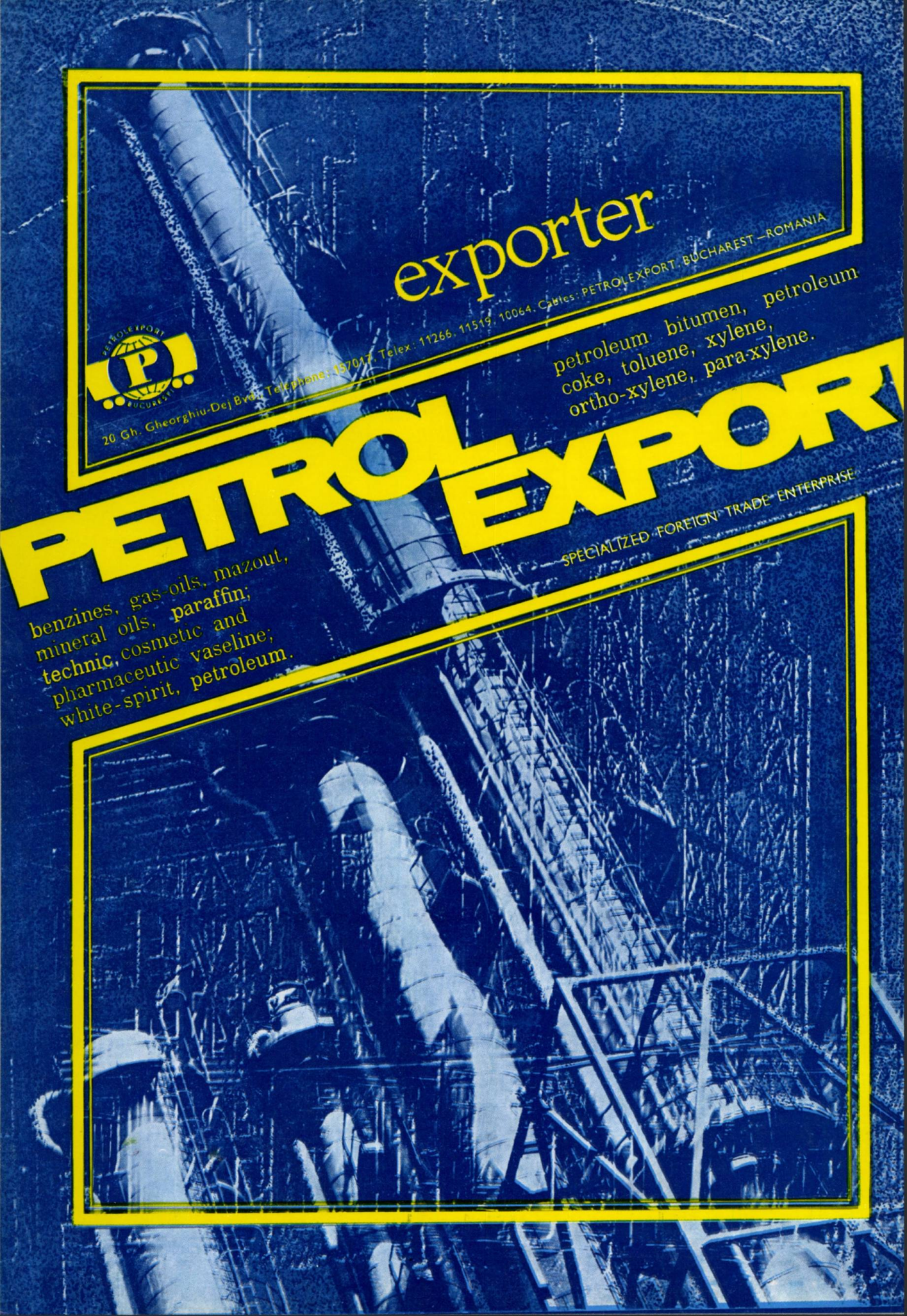
E1146

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

februarie 1976
2
vol. 27 * pag. 93-188

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *


exporter
20 Gh. Gheorghiu-Dej Blvd. Telephone: 157017. Telex: 11266, 11519, 10064. Cables: PETROLEXPORT BUCHAREST—ROMANIA
petroleum bitumen, petroleum coke, toluene, xylene, ortho-xylene, para-xylene.
PETROLEXPORT
SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
benzines, gas-oils, mazout, mineral oils, paraffin; technic, cosmetic and pharmaceutic vaseline; white-spirit, petroleum.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

februarie 1976
2
vol. 27 • pag. 93-188

R. VÎLCU, I. CIOCĂZANU şi V. DOGARU
Căldura de combustie a unor compuşi organici în corelaţie cu structura lor 93

S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS R. FELDHAUS, şi M. GRUIA
Noi procese pentru transformarea catalitică a hidrocarburilor parafinice şi olefinice în aromate 98

A. MEGHEA şi C. PANAIT
Contribuţii la oxidarea aminelor aromatice cu clorit de sodiu 102

E. RAMONŢIAN şi V. VOINESCU
Despre unii derivaţi funcţionali ai acidului fenilmalonic 106

I. MOLDOVAN, A. WOHL şi C. VIŞA
Problema rutilului sintetic. II 109

V. ALEVRA, M. FLOAREA, şi V. BĂDULESCU
Influenţa proprietăţilor fizico-structurale ale aluminei asupra activităţii catalitice a catalizatorilor Pd—Al_2O_3 şi Pt—Al_2O_3 în reacţia de dehidrogenare a ciclohexanului. I 113

I. BALASANIAN şi I. GRIGORIU
Stoichiometria procesului de separare prin absorbţie a trioxidului de sulf, I 118

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC şi I. ONACA
Efectul variaţiei parametrilor de funcţionare asupra performanţelor unei surse chimice de curent Zn/KOH/O_2 123

M. CONSTANTINESCU
Influenţa curentului ondulat asupra dizolvării anodice a cromului. II. Influenţa regimului de polarizare 131

D. CONSTANTINESCU şi C. FIROIU
Mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluţii de acid sulfuric cu oxidanţi 135

V. PAMFIL
Schimbător de căldură tubular cu manta dublă 138

S. PORNEALĂ
Stabilirea cu ajutorul calculatorului electronic a condiţiilor optime de funcţionare a instalaţiilor frigorifice cu freon 12 140

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, şi S BADEA
Determinarea sodiului din produsele petroliere albe prin spectroscopie de emisie atomică. 147

L. CHIRICĂ, A. RADOVICI şi V. HALIP
Determinarea conţinutului de grupe terminale şi a masei moleculare prin spectroscopie în I.R. Aplicaţii la folii de PET 149

M. GIURGINCA şi GH. IVAN
Determinarea cantitativă prin spectroscopie în I.R. a grupelor metilol din oligomeri alchilfenolformaldehidici 152

C. ANDREI şi E. MOLDOVAN
Titrarea potenţiometrică a copolimerilor etilenă-anhidridă maleică şi acetat de vinil-anhidridă maleică. 154

G. E. BAIULESCU şi V. V. COŞOFREŢ
Realizarea, evaluarea analitică şi aplicaţiile unui nou electrod-membrană Cu^{2+} — selectiv în stare lichidă 158

I. C. POPESCU şi M. HĂLĂLĂU
Determinarea conţinutului de iodat din sarea de bucătărie iodată folosind un electrod-membrană I^--selectiv şi metoda adaosului cunoscut 161

T. SIMONESCU şi V. RUSU
Noi aplicaţii analitice ale unor compuşi sulfonamidici. VII. Procedeu cinetic de determinare a oxidului de carbon din sînge 164

W. SCHMIDT şi A. NEMEŞ
Aplicator de probe pentru cromatografie în strat subţire 168

Perfecţionaea profesională, 170
Noutăţi pe meridiane, 174
Din ţările socialiste, 179
Documentare, 181
Recenzii, 169, 187
Brevete, 97, 101, 130, 134, 146, 151, 157

COPERTA: Combinatul petrochimic Piteşti. Vedere parţială

CONTENTS

R. VÎLCU, I. CIOCĂZANU, V. DOGARU
The Combustion Heat of Some Organic Compounds as Correlated with their Structure 93

S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS M. GRUIA,
New Processes for the Catalytical Transformation of Aromatic Paraffinic and Olefinic Hydrocarbons 98

A. MEGHEA, C. PANAIT
Contributions to the Oxidation of Aromatic Amines with Sodium Chlorite 102

E. RAMONȚIAN, V. VOINESCU
Concerning the Functional Derivates of the Phenylmalonic Acid 106

I. MOLDQVAN, A. WOHL, C. VIȘA
The Problem of Synthetic Rutile. II. 109

V. ALEVRA, M. FLOAREA, V. BĂDULESCU
The Influence of the Physical and Structural Properties of Alumina on the Catalytical Activity of the $Pd-Al_2O_3$ and $Pt-Al_2O_3$ Catalysts in the Cyclohexane Dehydrogenation Reaction. I. 113

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU
The Stoichiometry of the Separation Process by Sulphur Trioxide Absorption. I. 118

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA
The Effect of the Variation in the Working Parameters on the Performances of a Chemical Current Source $Zn/KOH/O_2$ 123

M. CONSTANTINESCU
The Influence of the Undulated Current on the Anodic Dissolution of Chrome. II. The Influence of the Polarization Regime 131

D. CONSTANTINESCU, C. FIROIU
The Mechanism of the Anodic Dissolution of Iron in Solutions of Sulphuric Acid with Oxidants 135

V. PAMFIL
Tubular Heat Exchanger with Double Jacket 138

S. PORNEALĂ
Establishing by Means of the Electronic Computer the Optimum Working Conditions of the Frigorific Installations with Freon 12 140

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, S. BADEA
Sodium Determination in White Oil Products by Atomic Emission Spectroscopy 147

L. CHIRICĂ, A. RADOVICI, V. HALIP
Determining the Content of Terminal Groups and Molecular Mass by I. R. Spectroscopy. Applications to the PET foils 149

M. GIURGINCA, GH. IVAN
The Quantitative Determination by I. R. Spectroscopy of the Methylol Groups in the Alkylphenol-Formaldehydic Oligomers 152

C. ANDREI, E. MOLDOVAN
The Potentiometric Titration of the Ethylene-Maleic Anhydride and Vinyl Acetate-Maleic Anhydride Copolymers 154

G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ
The Achievement, Analytical Estimation and Applications of a New Cu^{2+} — Membrane-Electrode Selective in Liquid State. 158

I. C. POPESCU, M. HĂLĂLĂU
Determination of the Iodate Content in the Iodated Kitchen Salt by Using an I^- – Selective Membrane-Electrode and the Method of the Known Admixture 161

T. SIMONESCU, V. RUSU
New Analytical Applications of Some Sulphonamidic Compounds. VII. A Kinetic Determination Technique of Carbon Oxide in Blood 164

W. SCHMIDT, A. NEMEȘ
Test Applicator for Thin-Layer Chromatography 168

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ВЫЛКУ, И. ЧОКЭЗАНУ, В. ДОГАРУ
Теплота сгорания некоторых органических соединений в корреляции с их строением 93

С. НОВАК, Х. Г. ФИВЕГ, К. АНДЕРС, Р. ФЕЛДГАУС, М. ГРУЯ
Новые процессы каталитического превращения парафиновых и олефиновых углеводородов в ароматические 98

А. МЕГЯ, К. ПАНАИТ
В связи с окислением ароматических аминов хлорноватистым натрием 102

Е. РАМОНЦИЯН, В. ВОЙНЕСКУ
О некоторых производных фенил-малоновой кислоты 106

И. МОЛДОВАН, А. ВОЛЬ, К. ВИША
Вопросы в связи с синтетическим рутилом. II. 109

В. АЛЕВРА, М. ФЛОАРЯ, В. БЭДУЛЕСКУ
Влияние физико-структурных свойств глинозема на каталитическую активность $Pd-Al_2O_3$ и $Pt-Al_2O_3$ катализаторов в реакциях дегидрогенизации циклогексана. I. 113

Д. БАЛАСАНИЯН, И. ГРИГОРИУ
Стоехиометрия процесса абсорбционного выделения трехокиси серы. I. 118

И. СОЛАКОЛУ, М. МАВРОДИН-ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА
Влияние изменения рабочих параметров на характеристики химического источника тока $Zn/K\ OH/O_2$ 123

М, КОНСТАНТИНЕСКУ
Влияние волнистого тока на анодное растворение хрома. II. Влияние режима поляризации 131

Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, К. ФИРОЮ
Механизм растворения железа в сернокислых окисляющих растворах 135

В. ПАМФИЛ
Трубный теплообменник с двойным кожухом 138

С. ПОРНЯЛЭ
Определение оптимальных рабочих условий для холодильных установок, работающих на фреоне 12 при помощи ЭВМ 140

Н. МОШЕСКУ, Г, КАЛМУЦКИ, С. БАДЯ
Определение натрия в легких нефтепродуктах атомно-эмиссионной спектрофотометрией 147

Л. КИРИКЭ, А. РАДОВИЧ, В. ХАЛИП
ИК-спектроскопическое определение содержания конечных групп и молекулярного веса. Применение к ПЕТ 149

М. ДЖУРДЖИНКА, Г. ИВАН
ИК-спектроскопическое количественное определение метилольных групп в алкилфенолформальдегидных олигомерах 152

К. АНДРЕЙ, Е. МОЛДОВАН
Потенциометрическое титрирование этиленмалеингидридного и винилацетатмалеинангидридного сополимеров 154

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
Получение, аналитическая оценка и применение нового мембранного электрода, Cu^{2+} — селективного в жидком состоянии 158

И. К. ПОПЕСКУ, М. ХЭЛЭЛЭУ
Определение содержания йодата в йодистой поваренной соли при помощи I-селективного мембранного электрода и метода знакомых добавок 161

Т. СИМОНЕСКУ, В. РУСУ
Новые аналитические применения некоторых сульфонамидных соединений. VII. Кинетический метод определения окиси углерода в крови 164

В. ШМИДТ, А. НЕМЕШ
Новый наноситель проб для количественных определений в тонкослойной хроматографии 168

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010

INHALT

R. VÎLCU, I. CIOCĂZANU, V. DOGARU

Heizwärme einiger organischen Verbindungen in Wechselbeziehung mit deren Gefüge. 93

S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS, M. GRUIA

Neue Prozesse für die katalytische Umwandlung der paraffinischen und olephinischen Kohlenwasserstoffe zu Aromaten. 98

A. MEGHEA, C. PANAIT

Beiträge zur Oxydierung der aromatischen Amine mit Natriumchlorit. 102

E. RAMONȚIAN, V. VOINESCU

Über einige funktionale Derivate der Phenylmalonsäure 106

I. MOLDOVAN, A. WOHL, C. VIȘA

Problem des synthetischen Rutils. II. 109

V. ALEVRA, M. FLOAREA, V. BĂDULESCU

Einfluss der physikalischen und Gefüge-Eigenschaften des Aluminiumoxyds auf die katalytische Tätigkeit der Katalysatoren $Pd-Al_2O_3$ und $Pt-Al_2O_3$ in der Dehydrierungsreaktion des Zyklohexanols. I. 113

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU

Stoechiometrie des Trennungsprozesses durch Absorbtion des Schwefeltrioxyds. I. 118

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA

Auswirkung der Veränderung der Betriebsparameter auf die Leistung einer chemischen Stromquelle $Zn/KOH/O_2$ 123

M. CONSTANTINESCU

Einfluss des Wellenstroms auf die anodische Auflösung des Chroms. II. Einfluss des Polarisationszustands. 131

D. CONSTANTINESCU, C. FIROIU

Vorgang der anodischen Auflösung des Eisens in Lösungen aus Schwefelsäure und Oxydationsmittel 135

V. PAMFIL

Rohrenwärmeaustauscher mit Doppelmantel. 138

S. PORNEALĂ

Festlegung der optimalen Betriebsbedingungen der Freon 12-Kühlanlagen mit Hilfe elektronischer Rechner. 140

N. MOȘESCU. G. KALMUȚCHI, S. BADEA

Bestimmung des Natriums aus weissen Erdölprodukten durch atomare Emissionsspektroskopie 147

L. CHIRICĂ, A. RADOVICI, V. HALIP

Bestimmung des Terminalgruppengehalts und der Molekularmasse durch Infrarotspektroskopie. Anwendung bei PET-Folien 149

M. GIURGINCA, GH. IVAN

Quantitative Bestimmung der Methylolgruppen aus formaldehid-alkylphenolischen Oligomeren durch Infrarotspektroskopie 152

C. ANDREI, E. MOLDOVAN

Potentiometrische Titration der Mischpolymere Äthylen-maleische Anhydride und Vynilazetat-Maleinanhydride 154

G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ

Entwicklung, analytische Bewertung und Anwendung einer neuen Membranelektrode Cu^{2+} — selektir in flüssigem Zustand 158

I. C. POPESCU, M. HĂLĂLĂU

Bestimmung des Jodatgehalts im Kochsalz durch die Anwendung einer selektiven Membran-Elektrode I^- und die Methode des bekannten Zusatzes. 161

T. SIMONESCU, V. RUSU

Neue analytische Anwendungen einiger schwefelamidische Verbindungen. VII. Kinetisches Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxyds im Blut. 164

W. SCHMIDT, A. NEMEȘ

Prüfgerät für Dünnschichtchromatographie. 168

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

SOMMAIRE

R. VÎLCU, I. CIOCĂZANU, V. DOGARU

La chaleur de combustion de certains composés organiques en corrélation avec leur structure 93

S. NOWAK, H. G. VIEWEG, K. ANDERS, R. FELDHAUS, M. GRUIA

Nouveaux processus pour la transformation catalytique des hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques aromatiques 98

A. MEGHEA, C. PANAIT

Contributions à l'oxydation des amines aromatiques avec du chlorite de sodium 102

E. RAMONȚIAN, V. VOINESCU

Au sujet de certains dérivés fonctionnels de l'acide phénylemalonique 106

I. MOLDOVAN, A. WOHL, C. VIȘA

Le problème du rutile synthétique. II. 109

V. ALEVRA, M. FLOAREA, V. BĂDULESCU

L'influence des propriétés physiques et structurales de l'alumine sur l'activité catalytique des catalyseurs $Pd-Al_2O_3$ et $Pt-Al_2O_3$ dans la réaction de déhydrogénation du cyclohexane. I. 113

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU

La stoechiométrie du processus de séparation par absorption du trioxyde de soufre. I. 118

I. SOLACOLU, M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA

L'effet de la variation des paramètres de fonctionnement sur les performances d'une source chimique de courant $Zn/KOH/O_2$ 123

M. CONSTANTINESCU

L'influence du courant ondulé sur la dissolution anodique du chrome. II. L'influence du régime de polarisation 131

D. CONSTANTINESCU, C. FIROIU

Le mécanisme de la dissolution anodique du fer dans des solutions d'acide sulfurique avec oxydants 135

V. PAMFIL

Echangeur de chaleur tubulaire à chemise double 138

S. PORNEALĂ

L'établissement des conditions optimums de fonctionnement des installations frigorifiques dans du fréon 12 à l'aide du calculateur électronique 140

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, S. BADEA

La détermination du sodium dans les produits pétroliers blancs par spectroscopie d'émission atomique 147

L. CHIRICĂ, A. RADOVICI, V. HALIP

La détermination de la teneur en groupes terminaux et de la masse moléculaire par spectroscopie en I. R. Applications aux feuilles de P.E.T. 149

M. GIURGINCA, GH. IVAN

La détermination quantitative par spectroscopie en I. R. des groupes méthylol des oligomères alkylphénol-formaldéhydiques 152

C. ANDREI, E. MOLDOVAN

Le titrage potentiométrique des copolymères éthylène-anhydride maléique et acétate de vinyl-anhydride maléique 154

G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ

La réalisation, l'évaluation analytique et les applications d'un nouvel électrode-membrane Cu^{2+} — sélectif à l'état liquide. 158

I. C. POPESCU, M. HĂLĂLĂU

Détermination de la teneur en iodate du sel de cuisine iodé à l'aide d'un électrode-membrane I^- — sélectif et de la méthode de l'adjonction connue 161

T. SIMONESCU, V. RUSU

Nouvelles applications analytiques de certains composés sulfonamidiques. VII. Procédé cinétique pour la détermination de l'oxyde de carbone dans le sang 164

W. SCHMIDT, A. NEMEȘ

Applicateur d'épreuves pour chromatographie en couche mince 168

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

Noutăți în chimie

Acțiuni eficiente pe linia valorificării cercetărilor proprii

Concomitent cu preocuparea pentru dezvoltarea capacităților de producție, specialiștii Centralei industriale de fire și fibre chimice și ai Combinatului de fibre sintetice-Săvinești desfășoară o activitate susținută în vederea elaborării de noi tehnologii care să permită reducerea cheltuielilor materiale, obținerea unor materiale cu calități superioare, diversificarea și îmbunătățirea calității producției, creșterea competitivității produselor destinate exportului.

Fabricarea acidului adipic în proces continuu, polimerizarea hidrolitică a caprolactamei, obținerea altor sortimente de fibre acrilice și poliamidice, crearea unor noi catalizatori sînt cîteva dintre rezultatele obținute prin valorificarea experienței și capacității de concepție a cadrelor tehnice de aici. Printre temele de cercetare finalizate se numără și cele privitoare la valorificarea complexă a materiilor prime reziduale în vederea ridicării valorii lor de întrebuințare. În acest sens merită menționat că valoarea persulfatului de amoniu a ajuns de la 300 la 8 800 lei/t.

Utilizarea în producție a rezultatelor cercetărilor proprii se va solda cu realizarea unor importante economii la prețul de cost.

Produse noi realizate de industria chimică

De la începutul acestui an, întreprinderile din cadrul Ministerului Industriei Chimice au introdus în fabricația curentă peste 80 de produse noi. Astfel, petrochimiștii ploieșteni au realizat 4 sortimente de fluide de spălare și de protecție pentru rulmenți și noi uleiuri destinate motoarelor Diesel, iar chimiștii din Săvinești au îmbogățit producția de fibre acrilice și poliamidice tip bumbac cu calități fizico-chimice îmbunătățite.

În această perioadă, în unitățile Centralei industriale de îngrășăminte chimice a început producția unor noi sortimente de rășini fenolformaldehidice folosite la executarea miezurilor pentru turnătorii și a unor produse chimice (anioniți) necesare în operațiile de demineralizare a apei în centralele termoenergetice.

La Combinatul chimic din Rîmnicu-Vîlcea au fost fabricate primele cantități industriale de copolimer clorură de vinil — acetat de vinil pentru discuri fono, care, în urma solicitărilor beneficiarilor interni și externi, a fost asimilat cu mai bine de 6 luni mai devreme decît prevedea planul tehnic.

La rîndul său, Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri și-a îmbogățit nomenclatorul de fabricație cu noi produse, dintre care se remarcă un detergent cu enzime, esterul malonic utilizat în sinteze de produși auxiliari, noi tipuri de lacuri și vopsele pentru lemn și metale, coloranți de dispersie pentru fibre sintetice, emailuri carbamidice colorate.

Gazul metan — materie primă pentru industria chimică

Gazul metan, folosit pînă nu de mult într-o proporție covîrșitoare drept combustibil, este din ce în ce mai mult întrebuințat ca materie primă pentru obținerea unor produse chimice de largă utilitate. Metamorfoza la care este supus în instalațiile petrochimice îi conferă mereu alte calități și, implicit, o valoare economică sensibil sporită. Astfel, în comparație cu prețul unei tone de metan-combustibil, aceeași cantitate de amoniac este de 4,7 ori mai mare. Devenind uree, valoarea sa crește de aproape 14 ori, iar transformat în melamină — de peste 20 de ori.

Conform datelor centralizate la Ministerul Industriei Chimice, în cursul anului trecut, ponderea pe care chimizarea gazului metan a deținut-o în totalul consumului din țara noastră s-a apropiat foarte mult de 14%, ceea ce indică o creștere continuă a gradului de valorificare superioară a acestei importante bogății naturale.

Din cele 6 produse de bază — amoniac, acetilenă, metanol, gaz de sinteză, acid cianhidric și produse de clorurare a metanului în prezent se obține, prin prelucrări succesive, o largă gamă sortimentală, cu întrebuințări în cele mai diverse sectoare ale economiei naționale. Au devenit cunoscute nu numai în țară noastră produsele obținute din gaz metan, cum sînt îngrășămintele cu azot, nitratii și sărurile de amoniu, ierbicidele, insecticidele, acrilonitrilul utilizat pentru fibrele Melana, negrul de fum, numeroase tipuri de plastifianți, rășini, materiale plastice, solvenți pentru industria de cosmetice și medicamente.

Ținînd cont de necesitățile din ce în ce mai mari de produse chimice ale industriei și agriculturii în perioada următoare, chimiei românești îi revin sarcini deosebite în direcția creșterii și diversificării producției. Chimizarea gazului metan, care înregistrează și pe plan mondial o tendință de continuă dezvoltare, va atinge în țara noastră, la sfîrșitul cincinalului actual, o pondere de peste 25%, fapt care va situa România la nivelul celor mai avansate țări din lume din acest punct de vedere. Sînt prevăzute pentru această perioadă creșteri însemnate, în special, la producția de amoniac, metanol, formol, produse clorurate, acid cianhidric și derivatele lor.

Totodată, se va continua diversificarea producției petrochimice, prin asimilarea unor noi sortimente de îngrășăminte, ierbicide, insecticide, materiale plastice, fire și fibre sintetice, care va avea ca efect economic, între altele, valorificarea la un indice superior de eficiență a gazului metan, în condițiile menținerii unui ritm constant al extracției.

Întreprinderea chimică-Mărășești în cel de-al 75-lea an de existență

Una dintre cele mai vechi unități chimice românești — Întreprinderea chimică — Mărășești — împlinește anul acesta 75 de ani de la înființare. În prima jumătate de veac s-a muncit aici în condiții foarte grele, producîndu-se rudimentar din materii prime ca: oase și răzături de piele cîteva sortimente de cleiuri, grăsimi, cărbune, gelatină.

Schimbări radicale în structura tehnică, economică și organizatorică a fabricii au avut loc în anii 1953, 1965 și îndeosebi în 1973, cînd s-au pus în funcțiune instalații pentru producerea acizilor grași sintetici și naturali, folosiți la obținerea cosmeticelor și detergenților.

Gama sortimentelor de produse — aproape 30 — realizate în prezent cuprinde pe lîngă cleiuri, grăsimi, făină de oase, cărbune animal tehnic, gelatine alimentare, farmaceutice, industriale și ulei de pește rafinat, vopsele ignifuge, acizi grași. Marca întreprinderii de la Mărășești se înscrie, de asemenea, pe detergenții de tip Alba menaj, Trial, Far, pe prafuri de curățat „Stela" și „Universal", pe uleiuri eterice de mentă și brad etc. De remarcat că, din totalul producției planificate, 20% reprezintă valoarea bunurilor de consum destinate populației.

În cincinalul 1976—1980, Întreprinderea chimică — Mărășești va cunoaște o puternică dezvoltare, devenind platforma chimică a județului Vrancea.

Au fost experimentate cu rezultate bune, pentru a fi omologate în acest an, ceruri de polietilenă obținute din polimerizarea deșeurilor de materiale plastice.

Pe baza cercetărilor efectuate la ICECHIM, au fost asimilate noi sortimente de detergenți pentru spălări grele și fine cu un grad înalt de biodegradabilitate și o putere de spălare superioară sortimentelor actuale.

RODICA VÎLCU
ION CIOCĂZANU
VIORICA DOGARU

Căldura de combustie a unor compuși organici în corelație cu structura lor

D. C. 541.115

The paper presents the connection between the combustion heat and other technical and structural magnitudes of some organic combinations. Thus, the combustion heat is correlated with the formation heat,the strength of the chemical bond, the resonance energy, the energy of the Π bond in the aromatic systems etc.

1. Mărimi termochimice și relațiile dintre ele

Reacțiile chimice pot fi caracterizate complet datorită informațiilor termochimice și structurale disponibile. Din punct de vedere termochimic, prezintă o importanță deosebită reacțiile de sinteză (formare) și cele de combustie, care sînt caracterizate energetic prin variații stoichiometrice de entalpie (ΔH) sau energie internă (ΔE) între care se cunoaște o dependență de forma:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV) \qquad (1)$$

unde (PV) este diferența dintre produsul presiunii și volumului, pentru produșii de reacție și, respectiv, pentru reactanți.

Cunoașterea căldurilor de combustie permite determinarea căldurilor de formare, care sînt mărimi ce dau posibilitatea evaluării efectelor termice ale reacțiilor la o anumită temperatură (T_1). Dacă efectul termic al unei reacții trebuie determinat la o altă temperatură (T_2) decît cea la care au fost determinate căldurile de formare, atunci, potrivit legii lui Kirchoff, trebuie cunoscută variația de capacitate calorică ce însoțește reacția în intervalul de temperatură cuprins între T_1 și T_2. De aceea, este indicat ca efectul termic al unui proces să fie însoțit de condițiile în care a fost determinat (temperatură, presiune, faza în care se găsesc reactanții, concentrația acestora ș.a.).

Din căldurile de combustie se pot determina și alte mărimi ca, de exemplu: energia de rezonanță, energia legăturii π, tăria legăturii chimice ș.a.

2. Căldura de combustie pentru diferite clase de compuși organici și legătura ei cu structura acestora

2.1. *Cicloalcani*

În alcanii normali aciclici cu număr mare de atomi de carbon, căldura de combustie per grupă $-CH_2-$ este de $-157{,}5$ kcal [1], în timp ce aceeași mărime în cicloparafine este: la ciclopropan: 166,5 kcal/mol; la ciclobutan: 163,8 kcal/mol; la ciclopentan: 158,7 kcal/mol; la ciclohexan: 157,5 kcal/mol; la cicloheptan: 158,2 kcal/mol; la ciclooctan: 158,5 kcal/mol; la ciclononan: 158,7 kcal/mol [2].

S-a constatat că cu cît căldura de combustie $-\Delta H_c^0$, este mai mare cu atît căldura de formare $-\Delta H_f^0$ este mai pozitivă, și deci molecula are legături mai slabe. Aceste date arată prezența tensiunii în ciclurile de 3 și 4 atomi de carbon. În ciclurile de 5 atomi de carbon această tensiune este redusă și atinge valoarea minimă în ciclurile de 6 atomi de carbon, după care creșterea în mărime a ciclului duce la creșterea tensiunii, cel puțin pînă la ciclul de 9 atomi de carbon. În continuare, în seria cicloalcanilor tensiunea de ciclu descrește, astfel încît la cicloalcanii gazoși (C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17}) căldura de combustie este aceeași cu cea a alcanilor aciclici normali [3].

Tensiunea de ciclu la ciclopropan și ciclobutan este, în mare, un rezultat al tensiunii unghiulare, datorită comprimării unghiului tetraedric de 109°28′, dintre legăturile C—C.

În ciclopentan și ciclohexan această tensiune unghiulară este redusă prin adaptarea unei conformații deformate de către moleculă. Astfel, conformația moleculei de ciclopentan este cu patru atomi de carbon într-un plan și cu al cincilea atom de carbon, la 0,5 Å, în afara planului (fig. 1, a).

Adoptîndu-se astfel de conformații deformate, se introduce un alt tip de tensiune cauzată de atomii nelegați în ciclu.

La ciclohexan, de exemplu, reducerea tensiunii de ciclu se datorește adoptării de către moleculă a două conformații deformate: scaun (fig. 1, b) și baie (fig. 1, c).

S-au făcut diferite încercări de a se calcula diferența energetică dintre aceste conformații. Printr-o metodă empirică, Turner [4] compară conformațiile baie și scaun cu molecula de *n*-butan (fig. 2).

Considerînd rotația în jurul legăturii C—C, există trei conformații ale *n*-butanului care pot fi luate în considerație (fig. 2) ca proiecții Newman față de legătura centrală C—C.

Conformația intercalat „anti" a fost luată arbitrar ca avînd o energie minimă egală cu zero. Conformația intercalat „sin" a fost estimată ca avînd o energie de 0,8 kcal, datorată interacțiunii dintre atomii exteriori ciclului, în timp ce conformația eclipsată are o energie mult mai mare, cuprinsă între 4,4 și 6,1 kcal.

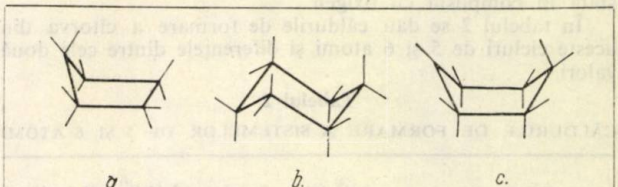


Fig. 1. Conformația ciclopentanului și a ciclohexanului.

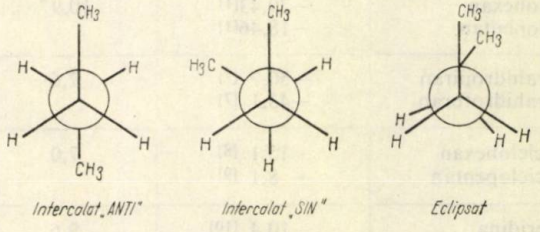


Fig. 2. Conformația *n*-butanului.

Tabelul 1

SINTEZA REZULTATELOR OBȚINUTE LA COMBUSTIA UNOR CICLOALCANI LA 25°C

Substanța	Masa moleculară	Densitate, g/cm³	$-\Delta E_B$, kcal/mol	$-\Delta E_R$, kcal/mol	$-\Delta H_R$, kcal/mol	$-\Delta H_f^0$, kcal/mol	$d\Delta E_R/dT$ cal/mol grad	$\Delta H_R/n$ kcal/mol	$-\Delta H_{vap}$, kcal/mol
C_5H_{10}	70,130	0,7460	785,31±0,30	785,14±0,30	786,62±0,30	25,23±0,42	56	158,7	7,0
C_6H_{12}	84,156	0,7781	934,97±0,24	934,76±0,20	936,53±0,24	37,68±0,42	67	157,4	8,0
C_7H_{14}	98,182	0,8100	1097,26±0,40	1097,02±0,40	1099,09±0,40	37,73±0,56	78	158,3	8,9
C_8H_{16}	112,208	0,8304	1256,28±0,38	1255,99±0,38	1258,35±0,38	40,60±0,60	89	158,6	10,4

Turner consideră molecula de ciclohexan constînd din șase structuri de *n*-butan de forma: $C_1C_2C_3C_4$, $C_2C_3C_4C_5$, $C_3C_4C_5C_6$, $C_4C_5C_6C_1$, $C_5C_6C_1C_2$, $C_6C_1C_2C_3$. În felul acesta, forma scaun are 6 interacțiuni „sin" ale butanului (4,8 kcal), iar forma baie are 4 interacțiuni „sin" (3,2 kcal) și 2 eclipsate (8,8–12,2 kcal). Diferența energetică dintre cele două forme este de 7,2–10,6 kcal, ceea ce dovedește că forma scaun este mai stabilă. Pitzer [5] a arătat că această metodă de evaluare a diferenței de energie duce la o valoare care este prea mare, datorită faptului că doi dintre atomii de hidrogen (interacțiunea dintre ei contribuie la valoarea de 0,8 kcal pentru interacțiunea „sin" a *n*-butanului) au fost înlocuiți cu atomi de carbon în ciclohexan.

Diferența energetică dintre forma scaun și cea baie a fost măsurată experimental ca fiind de 5,3±0,3 kcal/mol [6].

S-a constatat faptul că ciclohexanul este, în general, cu 1 kcal/mol mai stabil decît oricare dintre celelalte cicloparafine, ceea ce se vede din tabelul 1 (ultima coloană) unde ΔE_B reprezintă căldura reală dezvoltată prin ardere, corectată la 25°C; ΔE_R — căldura dezvoltată cînd reacția decurge cu toți reactanții și produșii de reacție în stările lor standard; ΔH_R — variația în conținut caloric la 1 atm, presupunînd că se păstrează legea gazelor perfecte pentru O_2 și CO_2; ΔH_f^0 — căldura-standard de formare din elemente la 1 atm, n — numărul grupelor — CH_2 — per mol de substanță.

2.2. *Compuși heterociclici*

În molecula de ciclopentan există interacțiune între atomii de hidrogen care, în acest caz, sînt eclipsați conducînd la o energie de tensionare de circa 6 kcal/mol. Înlocuirea unui atom de carbon din ciclul ciclopentanului printr-un atom de oxigen duce la o reducere considerabilă a energiei de tensionare. Atomii de oxigen și carbon au o mărime apropiată, astfel încît structura ciclului nu va fi în mare măsură afectată, deși interacțiunea dintre atomii legați de ciclu va fi redusă prin eliminarea a doi atomi de hidrogen.

Prin înlocuirea atomului de carbon cu sulf, tensiunea de ciclu se reduce și mai mult, deoarece atomul de sulf este mai mare decît cel de carbon și va permite atenuarea tensiunii unghiulare printr-o deformare mai mică a ciclului și, în consecință, o tensiune de interacțiune mai mică decît se constată în compusul cu oxigen.

În tabelul 2 se dau căldurile de formare a cîtorva din aceste cicluri de 5 și 6 atomi și diferențele dintre cele două valori.

Tabelul 2

CĂLDURILE DE FORMARE A SISTEMELOR DE 5 ȘI 6 ATOMI

Compusul	ΔH_f^0 (g), kcal/mol	$\Delta[\Delta H_f^0$ (g)], kcal/mol
Ciclohexan	−29,43[1]	10,97
Ciclopentan	−18,46[1]	
Tetrahidropiran	−50,7 [7]	7,6
Tetrahidrofuran	−43,1 [7]	
Tiociclohexan	−15,1 [8]	7,0
Tiociclopentan	− 8,1 [9]	
Piperidina	−10,4 [10]	9,6
Pirolidina	− 0,8 [11]	

Diferența este deci de 10,97 kcal pentru ciclohexan și ciclopentan, dar aceasta descrește cînd o grupă — CH_2 — este înlocuită fie printr-un atom de oxigen, fie printr-un atom de sulf. Cînd o grupă — CH_2 — este înlocuită printr-o grupă — NH —, obținîndu-se fie piperidină, fie pirolidină, diferența dintre căldurile de formare a ciclurilor de 5 și 6 atomi este puțin mai mare decît pentru compușii corespunzători cu oxigen și sulf. Totuși, această diferență de 9,6 kcal nu este prea sigură, deoarece ea se bazează pe o căldură de combustie determinată de Delephine în 1898.

Alte determinări [12, 13] mai recente duc la o valoare de 9,85 kcal/mol.

2.3. *Căldurile de combustie a monobenzo- și dibenzo-1,3a,6,6a-tetraazapentalenelor și ale monobenzo- și dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenelor*

Prin combustia substanțelor organice care conțin azot se formează mai mult acid azotic decît în cazul celor care nu conțin azot. În cazul substanțelor care nu conțin azot, acidul azotic se formează din azotul conținut în oxigenul folosit la combustie. Totuși, cea mai mare parte a azotului din compușii cu azot se eliberează sub formă de azot gazos. De obicei, 10% sau mai puțin din azotul conținut de acești compuși apare ca acid azotic. Concentrația acidului azotic obținut este de 0,3%, deci formarea probabilă a acidului azotic trebuie luată în considerație.

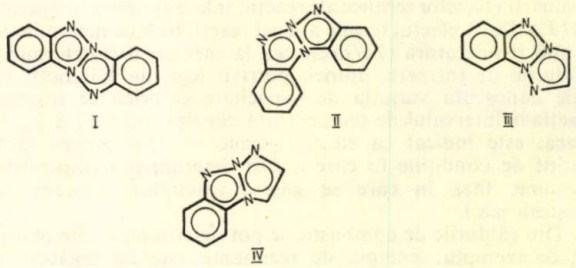


Fig. 3. Structura unor tetraazapentalene.

S-a arătat [14] că dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalena (I), dibenzo-1,3a,6,6a-tetraazapentalena (II), precum și derivații monobenzenici (III) și (IV) (fig. 3) au proprietăți chimice care indică faptul că nucleul tetraazapentalenei are caracter aromatic.

Reacțiile de combustie a acestor compuși sînt:

$$C_{12}H_8N_4\ (s) + 14O_2\,(g) = 12CO_2\,(g) + 4H_2O\,(l) + 2N_2(g)$$

unde $C_{12}H_8N_4$ = I și II

și

$$2C_8H_6N_4\,(s) + 19O_2\,(g) = 16CO_2(g) + 6H_2O\,(l) + 4N_2(g)$$

unde $C_8H_6N_4$ = III și IV

Căldura de combustie pentru cei patru compuși poate fi calculată, pe baza acestor reacții, din variația de temperatură, avînd în vedere corecția corespunzătoare pentru formarea acidului azotic (tabelul 3).

În același tabel se dau și valorile căldurii de sublimare a acestor compuși, determinate experimental. Cu aceste valori și cu căldurile de formare a substanțelor solide (ΔH_f^0, *s*) s-au putut calcula căldurile de formare a acestor compuși în stare gazoasă (ΔH_f^0, *g*).

Tabelul 3

CĂLDURA DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE A TETRAAZAPENTALENELOR

Compusul	$-\Delta E_c^0$, kcal/mol	ΔH_c^0, kcal/mol	ΔH_{subl} kcal/mol	ΔH_f^0, kcal/mol
I (*s*)	1527,9±0,9	−1527±0,9	16,8±0,4	126,0±0,9
(*g*)				142,8±1,3
II (*s*)	1523,9±0,7	−1523,9±0,7	10,1±0,8	122,0±0,7
(*g*)				132±1,5
III (*s*)	1076,4±0,6	−1075,8±0,6	17,9±0,7	118,5±0,5
(*g*)				136,4±1,2
IV (*s*)	1071,0±0,5	−1070,4±0,5	15,2±0,7	113,0±0,6
(*g*)				128,2±0,3

Diferenţa dintre căldurile de formare a compuşilor I şi II este de 10,7 kcal/mol, ceea ce arată că derivatul II este mai stabil decît derivatul I. La fel, se poate vedea că derivatul IV este mai stabil decît derivatul III cu 8,2 kcal/mol.

2.4. *Căldura de combustie a altor compuşi organici*

Căldurile de combustie a *n*-octanului C_8H_{18}(I) şi izomerului său 2,2,3,3 — tetrametilbutanul (II) s-au determinat cu ajutorul unei bombe calorimetrice cu oxigen [15]. Datele obţinute se bazează pe masa bioxidului de carbon format în condiţii-standard. S-au obţinut valorile:

$$\Delta H_c^0(I,l) = -(1307,43 \pm 0,39) \text{ şi } \Delta H_c^0(II,s) = -(1302,93 \pm \pm 0,26)$$

S-au determinat, de asemenea, căldurile de combustie pentru 1,8-dimetilnaftalină, 2,3-dimetilnaftalină, 2,6-dimetilnaftalină şi 2,7-dimetilnaftalină tot cu o bombă calorimetrică cu oxigen [16].

Rezultatele obţinute tot din masa de bioxid de carbon format sînt date în tabelul 4. Se observă şi pe această cale că izomerii 1,8-disubstituiţi sînt cei mai reactivi, fapt de altfel cunoscut.

Tabelul 4

VALORILE OBŢINUTE PENTRU CĂLDURILE DE COMBUSTIE A UNOR DIMETILNAFTALINE LA 25°C

Compusul	ΔH_c^0, kcal/mol
1,8-Dimetilnaftalina	−(1544,70±0,25)
2,3-Dimetilnaftalina	−(1537,95±0,21)
2,6-Dimetilnaftalina	−(1537,14±0,38)
2,7-Dimetilnaftalina	−(1537,21±0,23)

Au fost determinate căldurile de combustie pentru şase derivaţi alchilaţi ai ciclopropanului. Rezultatele obţinute sînt date, pentru starea lichidă a acestor compuşi, în tabelul 5.

Tabelul 5

CĂLDURILE DE COMBUSTIE A UNOR DERIVAŢI AI CICLOPROPANULUI LA 25°C

Compusul	ΔH_c^0 (298,15), kcal/mol
Metilciclopropan	−(649,87±0,14)
Etilciclopropan	−(805,91±0,18)
1-*cis*-2-Dimetilciclopropan	−(805,55±0,1)
1-*trans*-2-Dimetilciclopropan	−(804,49±0,18)
1,1,1-Trimetilciclopropan	−(951,21±0,18)
1,1,2,2-Tetrametilciclopropan	−(1107,74±0,20)

Se poate observa că ciclul influenţează destul de puţin căldura de combustie per grup — CH_2 —, şi anume această căldură are valoarea — 156,04 ± 0,04 kcal/mol (diferenţa între etil şi metil ciclopropan) faţă de −157,5 kcal/mol la alcanii aciclici normali.

S-a determinat, de asemenea, căldura de combustie pentru *n*-propilciclopentan şi pentru cinci izomeri ai metiletilciclopentanului. S-au obţinut valorile prezentate în tabelul 6, valori bazate pe masa probei, raportate la entalpia-standard de combustie (ΔH_c^0 298,15°K) pentru starea lichidă.

Tabelul 6

CĂLDURILE DE COMBUSTIE A UNOR ALCHILCICLOPENTANI

Compusul	ΔH_c^0 (298,15), kcal/mol
n-Propilciclopentan	−(1253,82±0,18)
1-Metil-1-etilciclopentan	−(1253,32±0,22)
1-Metil-*trans*-2-etilciclopentan	−(1252,30±0,20)
1-Metil-*cis*-3-etilciclopentan	−(1252,47±0,22)
1-Metil-*trans*-3-etilciclopentan	−(1252,09±0,20)

Metodele de corelare a entalpiilor de combustie a hidrocarburilor ciclice lichide nu sînt complet dezvoltate, totuşi o corelaţie sugestivă între entalpiile de combustie a C_3-ciclopentanilor, C_3-ciclohexanilor [17] C_2-ciclopentanilor [18, 19] şi C_2-ciclohexanilor [18, 20] este prezentată în tabelul 7. Valoarea creşterii datorată metilenului este constantă în limitele erorii experimentale.

Tabelul 7

COMPARAŢIE ÎNTRE CĂLDURILE DE COMBUSTIE A UNOR CICLOHEXANI ŞI CICLOPENTANI SIMILARI

Grupa substituentă	ΔH_c^0 (298,15), kcal/mol		Creşterea datorată metilenului, kcal/mol
	ciclohexani A	ciclopentani B	
n-Propil	1404,54±0,22	1253,82±0,18	150,72±0,28
Etil	1248,23±0,35	1097,50±0,22	150,73±0,41
1-Metil-1-etil	1403,89±0,22	1252,62±0,22	151,27±0,31
1,1-Dimetil	1246,55±0,45	1095,44±0,25	151,21±0,51
1-Metil-*cis*-2-etil	1404,84±0,22	1253,32±0,22	151,52±0,31
1-*cis*-2-Dimetil	1248,31±0,43	1097,06±0,30	151,26±0,52
1-Metil-*trans*-2-etil	1403,87±0,20	1252,30±0,20	151,57±0,28
1-trans-2-dimetil	1246,77±0,44	1095,64±0,27	151,13±0,52
1-Metil-*cis*-3-etil	1402,33±0,26	1252,47±0,22	149,86±0,34
1-*cis*-3-Dimetil	1245,66±0,41	1096,36±0,33	149,27±0,13

2.5. *Evaluarea energiei legăturii carbon—azot în amine din date de combustie*

S-a determinat căldura-standard de combustie pentru ciclopropilamina lichidă $\Delta H°_c$ (298,15) ca fiind −(532,20 ± ±0,10) kcal/mol. În acest scop s-a utilizat o bombă calorimetrică cu oxigen. Din datele de combustie obţinute s-a evaluat valoarea energiei termochimice pentru legătura C—N, adică E(C—N).

Pentru aceasta s-a considerat reacţia ipotetică la 298,15:

$$C_3H_6(g) + \cdot N(g) + \cdot H(g) = C_3H_7N(g) \qquad (2)$$

Folosind căldura de formare în stare gazoasă a ciclopropilaminei, a ciclopropanului [21] a·N [22] şi·H [22] s-a calculat entalpia reacţiei, considerate ca fiind −159,39 kcal/mol. Entalpia molară a reacţiei (2) este echivalentă cu entalpia

molară de rupere a unei legături C—H, plus entalpia molară de formare a unei legături C—N și a două legături N—H.

Din entalpia de formare a metanului [22] s-a obținut energia termochimică a legăturii C—H ca fiind E (C—H) = = 99,39 kcal/mol, iar din entalpia de formare a amoniacului [25] s-a calculat energia termochimică a legăturii N—H ca fiind E(N—H) = 93,43 kcal/mol. Se poate scrie, deci, că:

$$\Delta H \text{ (reacția 2)} = E(\text{C—H}) - E(\text{C—N}) - 2E(\text{N—H}) \quad (3)$$

S-a găsit pentru E(C—N) valoarea de 71,9 kcal/mol. Pentru comparație, s-a calculat E(C—N) în alte două amine secundare: izopropilamina [22] și izobutilamina [23], obținîndu-se 72,8, respectiv 72,7 kcal/mol. În felul acesta, căldura de combustie a ciclopropilaminei este utilizată pentru determinarea unei mărimi foarte greu de determinat pe altă cale, energia legăturii E(C—N).

2.6.1. *Legătura dintre căldura de combustie și energia de rezonanță*

Pentru determinarea energiei de rezonanță se pot utiliza două metode [24]. Prima face apel la măsurarea căldurilor de combustie. Într-o combustie completă, toate legăturile sînt distruse, în care scop au fost întocmite tabele în care sînt date căldurile experimentale de combustie a diverselor legături presupuse localizate, adică independente unele față de altele (tabelul 8).

Tabelul 8

ENERGII DE LEGĂTURĂ ÎN DIVERȘI COMPUȘI ORGANICI

Tipul de legătură	Energia de legătură, kcal/mol
C—H	54,0 pentru toate tipurile
C—C	49,4 pentru toate tipurile
C=C	121,4 în etilenă
	119,1 în etilene monosubstituite
	117,4 în ciclohexenă
	114,0 în etilene trisubstituite
	112,0 în etilene tetrasubstituite
C=O	19,8 în aldehide
	13,5 în cetone

S-a dovedit necesară introducerea unor corecții pentru deformările structurale, astfel încît modificarea hibridizării duce la următoarele valori:

ciclul de 6 + 1,0 kcal/mol;

ciclul de 5 + 6,0 kcal/mol.

Utilizînd aceste date se pot determina foarte exact căldurile de combustie pentru toate moleculele neconjugate. Folosind această metodă, s-a găsit pentru acetilenă căldura de combustie de 436,3 kcal/mol, în timp ce experimental s-au obținut 434,6 kcal/mol, deci o diferență foarte mică, de 0,4%. Dacă se aplică metoda la o moleculă conjugată, de exemplu la benzen, apare o diferență mare între valoarea experimentală și cea calculată, care nu poate fi atribuită erorilor experimentale.

Presupunînd că în benzen sînt trei legături simple și trei duble (de tipul ciclohexenei), independente, căldura de combustie ar trebui să fie de 825,1 kcal/mol; Experimental se obține o valoare de 789,1 kcal/mol; diferența de 36 kcal/ /mol reprezintă tocmai energia necesară stabilizării prin conjugare.

Cea de-a doua metodă de determinare a energiei de rezonanță utilizează căldurile de hidrogenare.

Experimental se alcătuiesc tabele cu căldurile de hidrogenare pentru diverse tipuri de legături nesaturate. Plecînd de la aceste date, se calculează căldura de hidrogenare teoretică a moleculei neconjugate, valoare care se compară cu valoarea experimentală. De exemplu, pentru benzenul neconjugat căldura de hidrogenare este de 3 ori mai mare decît a ciclohexenei adică 328,6 = 85,8 kcal/mol.

Experimental s-a obținut o valoare de 49,8 kcal/mol, deci există o diferență de 36 kcal/mol, care corespunde stabilizării moleculei prin conjugare și care este de fapt energia de rezonanță.

2.6.2. *Căldura de combustie și energia de rezonanță la fulvene*

Deși fulvenele sînt cunoscute de mai bine de o jumătate de secol [25] și s-au făcut multe calcule teoretice asupra energiilor de rezonanță [26] nu a apărut încă nici o dată experimentală referitoare la determinarea energiei de rezonanță. Totuși, energia de rezonanță se poate determina din diferența dintre căldura de combustie calculată și cea determinată experimental. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 9.

Tabelul 9

CĂLDURA DE COMBUSTIE ȘI ENERGIA DE REZONANȚĂ A UNOR FULVENE

Substanța	Căldura de combustie, kcal/mol		Energia de rezonanță, kcal/mol
	calculată	experimentală	
Dimetilfulvena	1136,9	1125	11,9
Difenilfulvena	2354,1	2268,7	85,4

Aceste date au o importanță deosebită în explicarea proprietăților chimice ale fulvenelor.

Energiile de rezonanță au fost calculate prin scăderea căldurilor de combustie măsurate la 25°C, din valorile teoretice calculate cu ajutorul tabelelor lui K l a g e s [26]

Contribuția de rezonanță a fulvenei la difenilfulvenă se obține prin scăderea energiei de rezonanță a celor două grupări fenil din energia totală de rezonanță a difenilfulvenei. În felul acesta s-a găsit o valoare de 12,5 kcal/mol pentru partea fulvenei.

Energia de rezonanță a fulvenei este o treime din energia de rezonanță a benzenului și este situată între cea a ciclopentadienei și cea a unor cicluri, ca tiofenul și furanul. Este interesant faptul că s-a calculat energia de rezonanță a fulvenei obținîndu-se valoarea de 11 kcal/mol [27].

Aceste date scot în evidență comportarea în mod asemănător a fulvenelor cu cea a compușilor alifatici și a unor compuși aromatici. Astfel, fulvenele suferă reacția Diels-Alder fie ca o dienă, fie ca o filodienă, însă la hidrogenare se aseamănă mai mult cu compușii alifatici [28].

Nu prezintă nici o îndoială faptul că fulvenele au un oarecare caracter aromatic. Sextetul electronic se poate scrie dacă se admite că un electron din sextet este în afara ciclului. Ar fi de mare interes să se determine energia de rezonanță a acestor fulvene din căldurile de hidrogenare [29, 30] întrucît aceste date prezintă o precizie mai mare decît cele referitoare la căldurile de combustie. De asemenea, studiul lungimii legăturilor prin raze X sau al difracției de electroni ar prezenta mare interes [31, 32].

În general, la determinarea energiei de rezonanță folosind căldura de combustie un rol deosebit de important îl are alegerea formulei de referință. De alegerea ei depinde valoarea energiei de conjugare. Energia de rezonanță pentru o serie de substanțe organice este dată în tabelul 10.

Tabelul 10

ENERGIA DE REZONANȚĂ A UNOR SUBSTANȚE ORGANICE

Substanța	Energia de rezonanță, kcal/mol
Butadienă	33
Benzen	36
Naftalină	77
Antracen	116
Stilben	51
Ciclooctatetraenă	12

În aceste cazuri s-au luat ca referință legături alternative, „simple" și „duble", ca, de exemplu, formula Kekule pentru benzen.

Un alt domeniu important în care își găsesc o mare aplicabilitate aceste mărimi — căldura de combustie și căldura de formare — este caracterizarea termodinamică a radicalilor liberi hidrocarbonați [33—35] care, însă, nu face subiectul prezentei lucrări.

În concluzie, se poate spune că o substanță dată poate fi caracterizată complet din punct de vedere termochimic prin căldura de combustie.

Cu ajutorul ei se poate evalua precis valoarea energiei de rezonanță pentru cele mai diferite clase de compuși, pentru care nu se pot aplica alte metode. De asemenea, calorimetria de combustie ajută la determinarea căldurii de formare a substanțelor în orice stare de agregare. În cazul sistemelor aromatice, căldura de combustie este mărimea fundamentală de determinare a energiei legăturii π. De asemenea, din căldura de combustie se poate determina puterea calorică a celor mai diferiți combustibili, folosiți în diferite ramuri ale industriei.

Bibliografie

1. * * * American Petroleum Institute Project, **44**, Carnegie Press, Pittsburgh, 1955.
2. Spitzer, R. și Huffman, H. M. J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 211.
3. Coops, J. și van Kamp, H., Bull. Chem. Thermodynamic IUPAC, nr. **2**, 1959.
4. Turner, R. B., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2118.
5. Dauben, W. G. și Pitzer, K. S., „Steric Effects in Organic Chemistry" John Wiley, New York, 1956, p. 70.
6. Johnson, W. S. Margrave, J. L., Baver, V. J., Frisch, M. A., Dreger, L. H., și Hubbard, W. N., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1256.
7. Cass, R. C., Fletcher, S. E., Mortimer, C. T., Springal H. D. și White, T. R., J. Chem. Soc., **1958**, p. 1406.
8. Cullough, J. P. Mc., Finke, H. L., Hubbard, W. H., Good, W. D., Pennington, R. E., Messerly J. F. și Waddington, G., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2661.
9. Hubbard, W. N., Katz, C. și Waddington, G., J. Phys. Chem., **58**, 142, 1954,
10. Delephine, M., Compt. rend. **126**, 964, 1898.
11. Hildebrand, D. L., Sinke, G. C., Donald, R. A. Mc., Kramer, W. R. și Stull, D. R., J. Chem. Phys. **31**, 1959, p. 650.
12. Hubbard, W. N., Katz, C., Guthrie Jr. G. B. și Waddington, G., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4456.
13. Bedford, A. F., Beezer, A. E. și Mortimer, C. T., J. Chem. Soc., **1963**, p. 2039.
14. Carboni, R. A., Caver, J. C., Castle, J. E. și Simmons, H. E., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 2618.
15. Good, W. D., J. Chem. Thermodyn., **4**, 1972, p. 709.
16. Good, W. D., J. Chem. Thermodyn., **5**, 1973, p. 715.
17. Good, W. D., J. Chem. Thermodyn., **2**, 1970, p. 399.
18. Johnson, W. H., Prosen, E. J. și Rossini, F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **36**, 1946, p. 463.
19. Johnson, W. H., Prosen, E. J. și Rossini, F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **42**, 1949, p, 251.
20. Jonhson, W. H., Prosen, E. J. și Rossini, F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **39**, 1947, p. 49.
21. „American Petroleum Institute Project" **44**, Chemical Thermodynamic Center, Texas A. M. University College-Station Texas, 1970.
22. Wagman, D. D., Evans, F. W., Parke, V. B., Bailey, S. M. și Schumm, R. H., Nat. Bur. Stand (U.S.), **1968**, p. 270.
23. Good, W. D. și Moore, R. T., J. Chem. Eng. Data, **15**, 1970, p. 150.
24. Julg, A., „Chimie cuantică", Editura științifică, Bucureștli, 1971, p. 173, p. 175.
25. Thiele, J., Ber dtsch. Chem. Ges., **33**, 1900, p. 666.
26. Day, J. H., Chem. Rev. **53**, 1953, p. 167.
27. Wheland, G. W., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 2025.
28. Day, J. H. și Pidwerbesky, G., J. Org. Chem., **20**, 1955, p. 89.
29. Wheland, G. W. și Mann, D. E., J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 264.
30. Bergman, E. D. și Fischer, E., Bull. Soc. chim. France A, 1084, p. **1959**.
31. Engler, G., Z. Electrochem. **18**, 1912, p. 945.
32. Thiec, J. și Wiemann, J., Bull. Soc. chim. France, 177, p. **1959**.
33. Benson, S. W., „Thermochemical Kinetics" John. Wiley Inc., New York, 1968, p. 140.
34. Bair, N. C., Mol. Photochem. **2**, 1970, p. 53.
35. Dewar, J. M. S., Hasmmall, J. A. și Venier, G. C., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 1953.
36. Bair, N. C. și Dewar, M. J. S., J. Chem. Phys., **50**, 1969, p. 1262.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT COMPLEX ORGANOMINERAL

BREVET R.S.R. Nr. 55 399

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășămînt complex organomineral, cu un conținut ridicat de substanță activă, destinat, în special, solurilor degradate sau nisipoase. Procedeul constă în tratarea turbei sau a lignitului cu acid sulfuric sau acid fosforic și în neutralizarea excesului de acid cu amoniac.

În scopul obținerii unui îngrășămînt complex cu 70% substanțe nutritive și al legării micro- și macroelementelor nutritive de acizi organici componenți ai cărbunilor inferiori, turba sau lignitul, în care s-au introdus în prealabil macro- și microelemente sub formă de săruri, se amestecă pînă la omogenizare cu acid fosforic cu o concentrație de peste 20% și/sau cu acid sulfuric, cu o concentrație de 74—98%. Proporția între acizi și cărbune este 2: 1—1: 3, produsul obținut putînd fi granulat sau cimentat în modul cunoscut, cu o rășină sintetică de tipul rășinilor carbamidice și/sau poliacrilamidice.

Acest procedeu are următoarele avantaje:

— este simplu, se folosește o aparatură standardizată, pornindu-se de la materii prime uzuale în industria îngrășămintelor;

— se poate produce o gamă largă de îngrășăminte complexe organominerale, în funcție de natura plantei și a solului;

—rezultă un îngrășămînt cu un conținut ridicat în elemente nutritive, cu mare eficacitate pe solurile degradate; el este eficace în culturile irigate, în solarii și în sere.

Dosar nr. 66847
Data înregistrării: 11.05.1975
Data publicării: 17.01.1075

Int. Cl.: C 057 11/02
Cl.: 16, 14
C.Z.U. 631.87

Autori:
Chim. Justin Rogoz
Ing. Popa Oliviu
Dr. ing. Aurel Dorneanu
Ing. Constantin Preda
Ing. Teodor Boari

Titular:
Combinatul chimic — Craiova

SIEGFRIED NOWAK
HANS-GÜNTHER VIEWEG
KLAUS ANDERS
REINERT FELDHAUS
MARIA GRUIA

Noi procese pentru transformarea catalitică a hidrocarburilor parafinice și olefinice în aromate

II. Dehidroaromatizarea oxidativă a parafinelor și olefinelor inferioare *

D.C. 66.094.37:547.5

Among the new ways of obtaining aromatic hydrocarbons, the oxidative transformation of the paraffinic and olefinic hydrocarbons presents a higher interest. The working conditions as well as the catalysts used in the oxidative dehydroaromatization of olefines and low-grade paraffins are pointed out. Some considerations concerning the unfolding mechanism of the oxidative dehydroaromatization process are included.

1. *Catalizatori, reacții și rezultate*

1.1. Cercetări pe catalizatori de bismut și staniu

Cercetători japonezi [1—6] relatează despre dehidroaromatizarea oxidativă a olefinelor inferioare. S-a cercetat, în special, aromatizarea catalitică a propilenei și butenei în prezență de oxigen sau de gaze care conțin oxigenul, la temperaturi cuprinse între 300 și 600°C.

La transformarea propilenei s-au obținut, în principal, bioxid de carbon, acroleină și benzen, alături de cantități mai mici de oxid de carbon, acetaldehidă și hexadienă-1,5.

Dehidroaromatizarea butenei a dus la formarea, alături de oxizi de carbon, a 2,5-dimetilhexadienei-1,5 și *p*-xilenului, prin transformarea izobutenei, cît și a butadienei-1,3 din *n*-butene.

În procesul de dehidroaromatizare oxidativă autorii menționați au testat următorii catalizatori: fosfat de bismut, arseniat de bismut și antimoniat de bismut, și un amestec binar de oxizi care constă din oxidul de bismut (III) și oxidul de staniu (IV). În locul oxidului de staniu pot fi utilizați și oxizi de magneziu, titan, crom, mangan, fier, cobalt, nichel, cupru, zinc, arsen, zirconiu, niobiu, argint, cadmiu și plumb.

În tabelul 1 sînt indicate rezultatele lui Seiyama și colaboratorii [2], la dehidroaromatizarea oxidativă a propilenei pe diverși catalizatori fosfați metalici (9% propilenă și 18% oxigen în materia primă, temperatura de reacție = 500°C).

După cum reiese din rezultatele lor, numai fosfații de bismut prezintă o activitate față de formarea de benzen. Rezultă că prezența ionului fosfat nu este o condiție neapărat necesară pentru desfășurarea reacției de dehidroaromatizare oxidativă, dar reiese în evidență importanța ionilor Bi^{3+}. Cercetările întreprinse pe catalizatori de fosfat de bismut, cu diverse compoziții (raport atomic Bi : P = 0,5:1 pînă la 12:1), au arătat că la un raport atomic de Bi : P = 2:1, se ating randamentele maxime în aromate. Astfel, la 500°C și un raport oxigen : propilenă = 2:1, s-a obținut o transformare a propilenei de 50% în bioxid de carbon, 36% în benzen și 1—2% în acroleină. La dehidroaromatizarea oxidativă a izobutenei, la 550°C, s-a obținut o transformare a olefinelor de 48,2%, cu o selectivitate de 28,6% pentru aromate.

Mai departe, Seiyama și colaboratorii au arătat că, în procesul de aromatizare a propilenei, formarea acroleinei este favorizată de molibdatul de bismut, în timp ce fosfatul de bismut, arseniatul de bismut, antimoniatul de bismut, sulfatul și titanatul de bismut se disting printr-o selectivitate relativ înaltă față de formarea de benzen. Rezultatele transformării propilenei, pe diverși catalizatori de molibdat de bismut, la temperatura de 500°C, sînt indicate în tabelul 2.

Cercetările efectuate asupra distribuției produșilor de reacție în funcție de temperatură, în procesul de dehidroaromatizare oxidativă a propilenei pe arseniat de bismut și sulfat bazic de bismut, au arătat că în domeniul de 300—450°C formarea de acroleină este favorizată, iar în domeniul de 400—550°C se semnalează o formare de benzen ceva mai crescută.

Tabelul 1

TRANSFORMAREA PROPILENEI PE CATALIZATORI FOSFAȚI METALICI [2]

Catalizatori	Transformarea propilenei (%) în:		
	CO_2	C_3H_4O	C_6H_6
$Ca_3(PO_4)_2$	17,1	0	0
$CrPO_4$	5,2	0	0
$FePO_4$	31,3	8,5	0
$Co_3(PO_4)_2$	4,8	0	0
$Ni_3(PO_4)_2$	1,7	0,2	0
$Cu_3(PO_4)_2$	39,6	5,1	0
$Zn_3(PO_4)_2$	4,6	0,2	0
$CePO_4$	2,5	0,4	0
$BiPO_4$ (tip de temp. înaltă)	51,0	5,7	23,1
$BiPO_4$ (tip monazitic)	19,3	19,2	4,5
$2Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$ (Bi : P = 2:1)	45,0	0	35,4

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **26**, nr. 8, 1975, p. 635

Tabelul 2

TRANSFORMAREA PROPILENEI PE MOLIBDAȚI DE BISMUT [2]

Catalizatori	Transformarea propilenei (%) în:		
	CO_2	C_3H_4O	C_6H_6
$(BiO)_2MoO_4$ (Bi:Mo=2:1)	12,8	24,9	0
$Bi(BiO)(MoO_4)_2$(Bi:Mo= =1:1)	2,9	20,8	0
$Bi_2(MoO_4)_3$(Bi:Mo=2:3)	0,3	5,6	0

La utilizarea catalizatorilor de oxid de staniu, pentru dehidroaromatizarea oxidativă a propilenei, randamentul în benzen crește prin adăugarea unor oxizi bazici. În schimb, formarea de acroleină este favorizată prin adiția de oxizi acizi, deși — în același timp — activitatea globală a catalizatorului scade. În tabelul 3 este arătată influența promotorilor oxidici acizi și bazici asupra proprietăților catalitice ale oxidului de staniu (9% propilenă și 18% oxigen în materia primă; temperatura de reacție = 550°C).

Tabelul 3

EFECTELE PROMOTOARE ALE OXIZILOR BAZICI ȘI ACIZI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR CATALITICE ALE OXIDULUI DE STANIU [2]

Catalizatori (Sn : Metal = 20 : 1)	Transformarea propilenei (%) în:		
	CO_2	C_3H_4O	C_6H_6
SnO_2	37,7	1,2	4,5
$SnO_2 + Li_2O$	40,2	urme	7,0
$SnO_2 + Na_2O$	36,6	0,4	14,7
$SnO_2 + K_2O$	36,3	0	5,1
$SnO_2 + MgO$	38,3	0,4	1,6
$SnO_2 + CaO$	40,2	0	4,7
$SnO_2 + BaO$	41,6	0	urme
$SnO_2 + P_2O_5$	10,3	3,5	urme
$SnO_2 + As_2O_5$	39,9	3,0	urme
$SnO_2 + Sb_2O_4$	34,1	2,0	1,8
$SnO_2 + MoO_3$	33,0	8,7	urme
$SnO_2 + WO_3$	40,4	2,0	urme

Alături de tipul de catalizatori menționați, pe bază de staniu, Seiyama și colaboratorii au cercetat catalizatori oxidici binari, ca Bi_2O_3—P_2O_5, Bi_2O_3—As_2O_5 și Bi_2O_3—TiO_2.

În timp ce catalizatorii slab acizi (de exemplu, cei cu raport atomic Bi : P = 2:1) favorizează formarea de benzen, catalizatorii puternic acizi promotează formarea de acroleină (de exemplu, molibdatul de bismut).

Această constatare concordă cu rezultatele obținute pe sistemele catalitice oxid de staniu — oxid metalic și confirmă influența proprietăților acidobazice ale catalizatorului, asupra selectivității sale.

1.2. Cercetări asupra catalizatorilor ce conțin indiu și taliu

Trimm și colaboratorii [7—9] au publicat o serie de lucrări asupra dimerizării catalitice oxidative a propilenei. Reacția a fost studiată pe catalizatori de oxid de indiu și oxid de taliu, la 500—540°C. Pe catalizatorul de oxid de indiu s-au obținut: acroleină, hexadienă-1,5, benzen și bioxid de carbon. Pe oxidul de taliu nu s-a observat formarea de benzen, în schimb, s-a constatat formarea unei cantități crescute de hexadienă.

1.3. Cercetări pe alte sisteme catalitice

Seiyama și colaboratorii [5] au întreprins cercetări asupra transformării oxidative a propilenei la benzen și / sau acroleină, pe 24 oxizi metalici diferiți. Pe baza proprietăților lor catalitice, acești oxizi au putut fi împărțiți în 4 grupe:

1. Oxizi care catalizează cu precădere formarea acroleinei:

$$MoO_3 > Sb_2O_3 > V_2O_5 > TiO_2 = Fe_2C_3 > SiO_2 > WO_3;\ Al_2O_3$$

2. Oxizi care catalizează cu precădere formarea de benzen sau 1,5-hexadienă:

$$ZnO > Bi_2O_3 > In_2O_3 > SnO_2 > CdO$$

3. Oxizi care sînt foarte activi în formarea de CO_2:

$$CuO = Co_3O_4 > NiO > Cr_2O_3 > MnO_2 \approx GeO_2$$

4. Oxizi care posedă o activitate slabă în formarea de CO_2:

$$CaO,\ MgO,\ GeO_2,\ (PbO),\ Te_2O_3$$

Swift și Bozik [10, 11] au cercetat influența adaosului de Cr_2O_3—Al_2O_3 asupra activității unui catalizator Bi_2O_3—Al_2O_3 în procesul de aromatizare oxidativă a parafinelor inferioare, ca propilena și izobutena, la o temperatură de reacție de 540°C. În timp ce combinația Bi_2O_3—Al_2O_3 catalizează în principal dehidrodimerizarea olefinei, pe Cr_2O_3—Al_2O_3 are loc dehidrociclizarea dimerilor primari formați.

1.4. Cercetări pe sisteme catalitice brevetate

În ultimii ani, noile procedee de obținere a aromatelor din parafine și olefine inferioare au fost brevetate.

Brevetul R.F.G. 2030699 [12] și brevetul înscris în Franța cu nr. 2052837 [13] de către cercetătorii japonezi Yamada, Umemura, Ohdan ș.a. revendică drepturile asupra unui procedeu de sinteză a diolefinelor și aromatelor prin dehidrogenarea, respectiv dehidrociclodimerizarea olefinelor în prezența oxigenului, la 350—700°C, pe un catalizator format din trei componente (*A*, *B* și *C*). Componenta *A* este constituită din cel puțin un metal din grupa: Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Nb, Ag, Cd, In, Sn, Pr, Ta, Ir, Pb, U. Componenta *B*, din Bi. Componenta *C*, din O.

Ca exemplu se prezintă transformarea oxidativă a propilenei și a izobutenei la hexadienă-1,5 și benzen, respectiv la 2,5-dimetilhexadienă-1,5 și *p*-xilen, pe un catalizator oxid Sn — oxid Bi.

În brevetul britanic 1191708 [14] se prezintă dehidrogenarea și dehidrociclodimerizarea oxidativă a olefinelor la diolefine și aromate, la 450—550°C, pe un catalizator de oxid metalic. Catalizatorul constă din oxid de bismut și/sau oxid de zinc, respectiv din amestecuri de oxid de bismut și/sau oxid de zinc, cu un oxid al cromului sau wolframului sau al altui metal. Materiile prime principale utilizate au fost propilena, *n*-butena și *i*-butena. Dehidrociclodimerizarea propilenei la benzen are loc cu formarea ca intermediar a hexadienei-1,5 și ciclohexadienei-1,3. Selectivitatea pentru benzen, la introducerea propilenei ca materie primă, are valori de la 14 pînă la 30%. (Temperatură = 550°C, catalizatori Bi_2O_3—ZnO, Bi_2O_3—WO_3 și $Bi(SnO_3)_3$).

În brevetele S.U.A. 3644550 [15] și 3644551 [16] este descrisă ciclodimerizarea, într-o singură treaptă,

a parafinelor și olefinelor la combinații aromatice. În calitate de catalizator, s-a folosit un sistem ce constă din Bi_2O_3, Na_2O, Cr_2O_3 și Al_2O_3, al cărui suport poate fi SiC. Particularitatea procedeului constă în faptul că în timpul reacției propriu-zise de ciclodimerizare nu se introduce oxigen în zona de reacție. Oxigenul necesar reacției va fi procurat de la oxizii conținuți în catalizator, în principal de la oxidul de bismut. La intervale determinate, are loc o tratare a catalizatorului cu aer la 425—625°C. De exemplu, propanul și propilena vor fi transformate la hexadienă și benzen, respectiv izobutanul și izobutena vor fi transformate la dimetilhexadiene și xileni. În brevet se indică un grad de transformare de circa 20%.

2. *Mecanismul reacției de dehidroaromatizare oxidativă*

După părerea lui Seiyama și colaboratorii [4], reacția de dehidroaromatizare oxidativă se deosebește net de reacțiile cunoscute de dehidrociclizare și dehidrociclodimerizare, în ceea ce privește mecanismul său.

Conform reprezentării acestor cercetători, aromatizarea propilenei, în prezența oxigenului are loc prin formarea unui intermediar de tip complex π alilic. Reacția se petrece, probabil, în 3 etape:

1) dehidrogenarea oxidativă a olefinei la complecșii π alilici;

2) dimerizarea complexului π alilic, la diolefine;

3) aromatizarea diolefinei:

$$2\ CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{-2H} 2\ CH_2=CH=CH_2 \xrightarrow{-4H}$$

Pe baza acestui mecanism de reacție, se poate explica atît formarea de acroleină (prin adiția oxigenului la complexul π alilic), cît și formarea de benzen (prin cuplarea a doi complecși π alilici). În mod analog este posibilă o interpretare a mecanismului reacției de formare a *p*-xilenului și butadienei-1,3 la transformarea butenelor. Formarea condiționată a hexadienei-1,5, respectiv 2,5-dimetilhexadienei-1,5, prin dimerizare demonstrează corectitudinea mecanismului propus.

Luînd în considerare faptul că, printre alții, fosfatul de cobalt II, stibiu III și nichel II, în contrast cu fosfatul de bismut, nu catalizează transformarea propilenei la acroleină, trebuie să admitem că ionul Bi^{3+} are o însemnătate esențială în formarea intermediarului complex π alilic. Contrar acestor afirmații, alți autori, care au întreprins anterior cercetări pe catalizatori de molibdat de bismut, au susținut că ionul Mo^{6+} este centrul activ pentru formarea complexului π alilic intermediar, în timp ce ionul Bi^{3+} ar fi eficace numai ca promotor al dehidroxilării grupărilor OH^- superficiale care au luat naștere prin extragerea unui atom de H din olefină.

Seiyama și colaboratorii, pe baza rezultatelor obținute, ajung la concluzia că atît ionii Bi^{3+}, cît și ionii Sn^{4+}, sub influența grupărilor vecine $M^{n+}-O^{2-}$, reprezintă centrii de adsorbție pentru etapa alilică intermediară și că desfășurarea reacției depinde de proprietățile acide și bazice ale acestor centri de adsorbție. Deși aciditatea oxizilor metalici utilizați determină cu siguranță calea de reacție posibilă, la oxidarea alilică, printr-o modificare a proprietăților electronice ale complecșilor alilici intermediari sau prin influențarea asupra tăriei legăturii metal-oxigen, totuși, aciditatea nu este unicul factor care influențează comportarea catalitică.

În același timp, proprietățile oxidoreducătoare, starea electronică, mobilitatea ionilor O^{2-} pe suprafață și capacitatea ionilor metalici de a se lega cu specia alilică prezintă o însemnătate hotărîtoare pentru activitatea acestor sisteme catalitice.

Lucrările menționate, ale lui Trimm și colaboratorii [7—9], conțin și indicații asupra cineticii și mecanismului reacției. S-a stabilit că hexadiena-1,5 și acroleina se formează în prima etapă a reacției, după care urmează transformarea oxidativă a dienei la benzen. Ionul In^{3+}, respectiv Tl^{3+}, constituie centrul activ al catalizatorului.

Pentru dimerizarea oxidativă a propilenei s-a admis că eliminarea hidrogenului de la carbonul alilic al legăturii π la propilenă are loc prin influența ionului In^{3+}, respectiv Tl^{3+}, și corespunde treptei determinante de viteză. Mecanismul de reacție al dimerizării oxidative a propilenei va fi influențat, în mare măsură, de desfășurarea reacției redox:

$$In^{3+} + 2e \rightleftarrows In^{+}$$

Trimm și colaboratorii au propus următoarea secvență după care se desfășoară, probabil, reacția: olefină (propilenă) → diolefină (hexadienă-1,5) → aromată (benzen)

Etapele pot fi explicitate astfel:

1. În prima etapă de reacție are loc adsorbția a două molecule de olefină pe un centru In^{3+}.

2. Pentru desfășurarea mai departe a reacției are loc aranjarea optimă a moleculelor de olefină, astfel încît să fie posibilă eliminarea ionului de hidrogen de la atomul de carbon alilic cu oxigenul oxidic.

3. După aceasta, urmează imediat trecerea cîte unui electron de la ambele olefine adsorbite, la ionul In^{3+}.

4. Această tranziție electronică duce la formarea hexadienei-1,5. (Formarea probabilă a izomerului dienic-1,5 a fost confirmată experimental).

5. Urmează reoxidarea ionilor In^+ la ionul In^{3+}, care închide acest ciclu catalitic.

6. Adsorbția hexadienei pe ionul In^{3+} este probabil îngreunată, datorită numărului relativ ridicat de atomi de carbon ai diolefinei. Dacă totuși adsorbția are loc pe doi centri, atunci molecula se află dispusă în poziția optimă pentru formarea izomerului-1,3 al ciclohexadienei prin transformare oxidativă.

7. Într-o altă etapă de reacție, doi electroni sînt transferați în același timp ionului In^{3+}, prin care se ajunge la eliminarea hidrogenului și la formarea 1,3-ciclohexadienei. (Ciclohexadiena-1,3 este singura cicloolefină găsită în produsul de reacție).

8. Formarea de benzen din ciclohexadienă-1,3 are loc în același mod, pe un alt centru, respectiv In^{3+} reoxidat.

Cantitatea de hexadienă adsorbită pe suprafață este constantă, datorită faptului că adsorbția este îngreunată. Prin urmare, viteza de formare a benzenului este independentă de concentrația hexadienei în fază de gaz, dar depinde de concentrația oxigenului. Necesitatea prezenței oxigenului, în timpul reacției, conform mecanismului propus, a fost confirmată

experimental prin aceea că un procedeu fără adaos de oxigen duce repede la inactivarea catalizatorului. Invers, un adaos ridicat de oxigen a determinat o scădere a randamentelor în produsul dorit, din cauza oxidării prea puternice.

Concluzii

Din analizarea cercetărilor efectuate pe două direcții, procesele neoxidative (dehidrociclodimerizarea) și procesele oxidative (dehidroaromatizarea oxidativă), se observă tendința de dezvoltare a acestora din urmă.

Se consideră că ele prezintă avantajele proceselor de tip oxidativ, din ce în ce mai răspîndite, dar se întîmpină dificultăți în ceea ce privește dezvoltarea catalizatorilor.

S-a arătat că prezența ionului de Bi^{3+} este esențială pentru un catalizator activ în această reacție, dar sînt necesare studii ample pentru a se determina acele componente catalitice optime. Totodată, trebuie să se stabilească acele proprietăți ale catalizatorilor care determină selectivitățile lor pentru cele două tipuri de oxidări alilice și anume: dacă propilena va fi convertită la benzen, prin cuplarea a doi intermediari alilici, sau dacă se va obține acroleină, prin adiția oxigenului.

Un rol important în comportarea catalitică revine temperaturii la care lucrează catalizatorul, precum și proprietăților sale acido-bazice. În sfîrșit, nu trebuie neglijată nici problema raportului hidrocarbură / / oxigen.

Problemele semnalate fac parte dintre factorii importanți care trebuie luați în considerare și rezolvați, pentru a se putea trece cu succes la aplicarea unui asemenea procedeu.

Din analizarea rezultatelor obținute și a stadiului actual al acestor procese, se consideră că o continuare a cercetărilor în acest domeniu poate să ducă la dezvoltarea unor noi căi de sinteză, atît pentru diolefine, cît și pentru aromate.

Bibliografie

1. Sakamoto, T., Egashira, M. și Seiyama, T., J. Catalysis **16**, 1970, p. 407.
2. Seiyama, T., Egashira, M., Sakamoto, T. și Aso, I., J. Catalysis **24**, 1972, p. 76.
3. Ohdan, K., Ogawa, T., Umemeura, S. și Yamada, K., Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc., Jap., Ind. Chem.) Sect. **73**, nr. 4, 1970, p. 842.
4. Seiyama, T., Primul seminar sovieto-japonez în probleme de cataliză, iulie 1971, Novosibirsk, lucr. nr. 7.
5. Egashira, M. — Sekubai, Shokubai Catalyst **12**, nr. 4, 1970, p. 92.
6. Seiyama, T., Uda, T., Mochida, I. și Egashira, M., J. Catalysis **34**, nr. 1, 1974, p. 29.
7. Trimm, D. L. și Doerr, L. A., Chem. Communic. **20**, 1970, p. 1303.
8. Trimm, D. L. și Doerr, L. A., J. Catalysis **23**, nr. 1, 1971, p. 49.
9. Trimm, D. L. și Doerr, L. A., J. Catalysis **26**, nr. 1, 1972, p. 1.
10. Swift, H. E., Bozik, J. E. și Ondrey, J. A., J. Catalysis **21**, 2, 1971, p. 212.
11. Swift, H. E. și Bozik, J. E., J. Catalysis **22**, nr. 3, 1971, p. 427.
12. Yamada, K., Umemura, S., Ohdan, K., ș.a., Pat. BRD-OS 2.030.699.
13. * * * Brevet francez 2 052 837.
14. * * * Brevet britanic, 1.191.708.
15. Beuther, H., Ondrey, J. A. și Swift, H. E., Brevet S.U.A 3.644.550.
16. Ondrey, J. A. și Swift, H. E., Brevet S.U.A. 3.644.551.
17. Batist, P. A., Lippens, B. C. și Schuit, G. C. A., J. Catalysis **5**, 1966, p. 55.
18. Peacock, J. M., Sharp, M. J., Parker, A. J., Ashmore, P. G. și Hockey, J. A., J. Catalysis **15**, 37, 1969.
19. Matsuura, I. și Schuit, G. C. A., J. Catalysis **20**, 1971, p. 19
20. Matsuura, I. și Schuit, G. C. A., J. Catalysis **25**, 1972, p. 314

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OXIDAREA p-XILENULUI ȘI A AMESTECULUI DE p-XILEN CU p-TOLUAT DE METIL

BREVET R.S.R. Nr. 57286

Invenția se referă la un procedeu pentru oxidarea *p*-xilenului și a amestecului de *p*-xilen cu *p*-toluat de metil, în procesul de obținere a dimeltereftalatului. Procesul se conduce în două faze, și anume: o fază de inițiere a reacției în care oxidarea se desfășoară în prezență de oxigen sau aer îmbogățit cu oxigen (50—90; 10—50 p. vol, timp de 0—3 ore) și o fază de desfășurare a reacției, în care oxidarea se realizează în prezență de aer.

Procedeul prezintă următoarele avantaje: înlătură perioada de inducție a reacției de oxidare; conferă o flexibilitate mărită referitoare la gradul de puritate al *p*-xilenului, de care depinde într-o mare măsură inițierea reacției; se obțin mai puține produse secundare decît în oxidarea integrală, în prezență de oxigen într-o singură fază; se reduce consumul de catalizator utilizat în reacție.

Dosar nr.: 65.151
Data înregistrării: 01.12.1970
Data publicării: 10.09.1974

Int.Cl.: C 07 c 51/20
Cl.: 12 o, 14
C.Z.U.: 661,7; 547.2/9

Autori:
Ing. Constantin Andrei
Ing. Steliana Mihăiță
Ing. Gheorghe Voicu

Titular:
Combinatul petrochimic — Brazi, județul Prahova.

PROCEDEU DE OBȚINERE A SOLUȚIEI INJECTABILE DE 5-ACETILAMINO-1, 3, 4-TIADIAZOL-2-SULFONAMIDĂ

BREVET R.S.R. Nr. 57339

Invenția prezintă un procedeu de solubilizare a 5-acetilamino—1,3,4-tiadiazol-2-sulfonamidei (acetazolamida), cunoscută ca medicament diuretic nemercurial, care produce diureza prin inhibiția transportului tubular cu rol în reabsorbția electroliților, mărind excreția ionului de bicarbonat.

Prin acest procedeu se realizează soluții injectabile de acetazolamidă, prin dizolvarea acesteia în alchil și dialchilamide ale acizilor carboxilici. Potrivit invenției, se pot realiza soluții injectabile fără intermediul sării sodice a acetazolamidei, putîndu-se realiza orice concentrație în produs.

Dosar nr. 69.673
Data înregistrării: 04.02.1972
Data publicării: 05.09.1974

Int. Cl.:A 61 k 3/74
Cl.: 30 h, 2/30
C.Z.U.: 615—015.24

Autori:
Chim. Ștefan Mureșan
Chim. Emil Ioan Melian
Chim. Ioan Pop

Titular:
Întreprinderea „Terapia" — Cluj-Napoca

AURELIA MEGHEA
CLAUDIA PANAIT

Contribuţii la oxidarea aminelor aromatice cu clorit de sodiu

D.C. 66.094.3:547.551

The results obtained from studies concerning the oxidation of aromatic amines with sodium chlorite have been synthetized. The quantitative analysis of RES parameters in the final paramagnetic oxidation products confirms the hypothesis that the width of the RES line is a measure of the extension of the conjugated system. The *p*H influence on the oxidation of dimethylaniline with sodium chlorite is presented and the oxidation product in alkaline medium has been shown to have indicator properties. The oxidation products of dimethylaniline in acid medium as well as their complex salts with the Reinecke reagent have been characterised by UV, V, IR, RES spectra and TG, ATD.

Comportarea aminelor aromatice la oxidare, constituie de mai mult timp obiectul preocupărilor autorilor. Această problemă, deşi în literatură este amplu studiată, prezintă încă numeroase lacune, atît în domeniul experimental, direct aplicativ, cît şi în domenii de cercetare fundamentală.

Complexitatea acestei reacţii, manifestată prin numeroşii intermediari şi produşi posibili şi prin diversele mecanisme prin care poate decurge, este determinată de existenţa unui număr mare de parametri care o influenţează: natura agentului oxidant, natura şi poziţia substituenţilor în substrat, concentraţia reactanţilor, *p*H-ul mediului, timp, solvenţi, catalizatori, ordinea şi viteza de amestecare etc. Mici modificări ale condiţiilor de lucru pot determina schimbarea totală a mecanismului de reacţie, a naturii şi randamentului produşilor.

Această reacţie a căpătat importanţă tehnică încă din secolul trecut [1], imediat după izolarea anilinei, ea fiind punctul de plecare la fabricarea primilor coloranţi sintetici: negru de anilină, mauveina fuchsina.

Între 1890 şi 1920, cercetători de seamă: B a m b e r g e r (2), W i l l s t ä t t e r [3, 4], G r e e n [5—7] şi G o l d s c h m i d t [8] întreprind cercetări sistematice şi laborioase asupra oxidării anilinei pure, stabilind schema generală şi dînd, totodată, unele indicaţii asupra mecanismului acestei reacţii complexe.

Cercetările ulterioare nu au mai avut amploarea şi profunzimea acestor lucrări „clasice" şi, în general, au adus confirmări sau completări ale schemei de oxidare prin diverse metode.

O importanţă deosebită prezintă cercetările lui S a u n d e r s şi colaboratorii [9, 10], începute în anul 1935 şi continuate pînă în prezent, privind oxidarea enzimatică cu sistemul H_2O_2 — peroxidază, şi în care se propune un mecanism general de oxidare a dimetilanilinei.

Sînt remarcabile, de asemenea, lucrările de oxidare electrochimică a aminelor aromatice, ale lui A d a m s şi colaboratorii [11] care tratează, într-o manieră modernă, atît experimental, cît şi teoretic acest tip de reacţii.

Deşi domeniul de aplicabilitate a coloranţilor pe bază de amine aromatice s-a restrîns mult în prezent, aceştia fiind înlocuiţi de alţi coloranţi sintetici mai rezistenţi, oxidarea aminelor aromatice continuă să fie o problemă actuală, găsindu-şi numeroase aplicaţii. Astfel, acestea sînt folosite ca iniţiatori de polimerizare, antioxidanţi, în special în tehnologia cauciucului şi în procesele de degradare termică a lubrifianţilor, în studiul combaterii poluării apelor industriale etc.

A l b e r t şi colaboratorii [12, 13] au folosit cloritul de sodiu pentru determinarea spectrofotometrică şi, indirect, volumetrică a unor amine aromatice substituite în inel şi la azot. Aceste prime lucrări, cu caracter analitic, ne-au determinat să aprofundăm cunoaşterea reacţiei de oxidare a aminelor aromatice, atît prin încercări de identificare a unor intermediari şi produşi, cît şi pentru elucidarea unor aspecte ale mecanismului de reacţie.

Reacţia complexă: amine aromatice — clorit de sodiu, nu prezintă interes particular, întrucît are multe aspecte comune oxidărilor cu alţi agenţi şi constituie, deci, o contribuţie la cunoaşterea reacţiei generale de oxidare a aminelor.

1. Studiul prin RES al produşilor finali de oxidare

Datorită complexităţii reacţiei studiate, primele cercetări ale autorilor s-au îndreptat spre cunoaşterea produşilor finali de oxidare. Astfel [14], s-a stabilit că aminele primare şi secundare, cu poziţia para liberă, prin oxidare cu clorit de sodiu în mediu acid, duc la produşi polimerici liniari, de tipul emeraldinei, cu proprietăţi paramagnetice şi semiconductoare [15—17].

Din acest considerent cloritul de sodiu a fost încadrat în clasa de agenți oxidanți care acționează prin dehidrogenare, și nu prin introducere de oxigen la azotul aminic. Totodată, s-a pus în evidență prin RES existența în soluții acidulate de clorit de sodiu a echilibrului: $ClO_2^{\cdot} + e^- \rightleftarrows ClO_2^-$, prin intermediul spectrului de cuartet al moleculei paramagnetice de dioxid de clor.

Originea paramagnetismului polimerilor cu un sistem de duble legături conjugate, concretizată într-o linie intensă, îngustă, în spectrul RES, constituie încă o problemă controversată. Una dintre ipoteze afirmă că paramagnetismul acestor sisteme s-ar datora delocalizării rapide a electronilor π pe întregul lanț de conjugare; aceasta ar duce la pierderea structurii hiperfine și la îngustarea liniei spectrului de rezonanță de spin.

Analiza cantitativă a parametrilor RES în cazul compușilor studiați de autor (tabelul 1) vine în sprijinul acestei ipoteze, confirmînd faptul că lățimea liniei de absorbție în RES este o măsură a conjugării. Astfel, luînd ca etalon anilina, cu lățimea liniei de 1 gauss, în cazul compușilor metil-substituiți la azot sau în inelul benzenic (*o* sau *m*), se observă o îngustare egală a liniei, la 0,85 gauss. Aceasta se datorește, evident, extinderii sistemului conjugat în urma aportului hiperconjugativ al grupelor metil.

Tabelul 1

Nr. crt.	Amina oxidată	Lățimea liniei, gauss*
1	Anilina	1,00
2	N-Metilanilina	0,85
3	N-Etilanilina	1,12
4	*o*-Toluidina	0,85
5	*m*-Toluidina	0,85

* Lățimea liniei a fost măsurată între punctele de pantă maximă.

În cazul N-etilanilinei, efectul hiperconjugării, practic, dispare și apare suplimentar un efect steric de împiedicare a rezonanței grupei amino cu inelul aromatic, ceea ce duce la lărgirea liniei (1,12 gauss).

2. Oxidarea dimetilanilinei

Identificarea certă a unor produși și faze intermediare a fost posibilă în cazul dimetilanilinei (DMA), la care oxidarea este relativ mai simplă, datorită blocării cu substituenți a azotului grupei amino. Cu toate acestea, și la oxidarea dimetilanilinei, în funcție de condiții, se poate obține un număr mare de produși, dintre care unii nu au putut fi identificați.

a. *Influența* pH

Reacția este puternic influențată de *p*H, obținîndu-se secvențe și produși diferit colorați [18]:

*p*H	Culoare
4	Galben
5—8	Violet
9,5	Albastru

Modificarea atît de evidentă a cursului reacției în funcție de *p*H se datorește atît acțiunii unor specii oxidante diferite, cît și schimbării punctului de atac asupra moleculei de amină; complexității reacției de oxidare a aminelor aromatice i se suprapune complexitatea cloritului de sodiu ca agent oxidant.

Astfel, cu creșterea *p*H, speciile oxidante cele mai probabile prin care acționează cloritul de sodiu sînt: ClO_2, ClO_2^- sau ClO_3^- [19].

Autorii au dovedit că, în mediu puternic acid, cloritul de sodiu reacționează identic ca o soluție apoasă de ClO_2, ducînd la derivați ai tetrametilbenzidinei.

În privința punctului de atac al aminei, în mediu acid, electronii neparticipanți ai azotului grupei dimetilamino sînt blocați prin protonare, astfel încît atacul oxidativ are loc, de preferință, în poziția para, ducînd la produși de cuplare coadă-la-coadă.

În mediu alcalin, s-a constatat că ionul ClO_3^- nu poate fi implicat în oxidarea aminelor cu formarea unor faze colorate și, deci, specia oxidantă cea mai probabilă este ionul ClO_2^-, atacul oxidativ putînd avea loc la atomul de azot sau la una dintre grupele metil.

În mediu neutru — slab acid atît DMA, cît și celelalte aniline duc, în general, la faze colorate în roșu-violet, care au fost analizate, în special, pe cale cinetică [18, 20] și care indică, în treapta determinantă de viteză, o cinetică de ordinul II.

b. *Oxidarea în mediu alcalin*

Compusul albastru stabil, obținut în mediu alcalin, este unitar, așa cum au arătat cromatografia în strat subțire pe silicagel și cromatografia ascendentă pe hîrtie. În acest ultim caz, folosind ca fază mobilă amestecul: alcool izopropilic, alcool izobutilic, apă și amoniac concentrat, în proporții volumetrice: 40, 20, 39, 1, s-a găsit $R_f = 0{,}80$, la tratare cu diferiți revelatori nemaifiind puși în evidență și alți compuși.

La uscarea cromatogramelor, petele, inițial albastre, devin violete. Aceeași comportare se observă și la extracția cu solvenți: în solvenți nepolari aprotici — benzen, CCl_4, CS_2, *n*-heptan — compusul albastru se extrage din soluția apoasă albastră sub formă violet, iar în alcooli superiori — butilic, izobutilic, izoamilic etc. — extrasul este inițial albastru, dar la spălare repetată cu apă devine violet.

Randamentele la extracție în butanol au fost extrem de reduse, astfel încît după spălare, uscare și distilare la presiune redusă, reziduul violet rămas nu a fost suficient pentru a permite o analiză completă: masă moleculară, analiză elementară, spectru RMN; au fost obținute doar spectrele UV, V, IR și au fost confirmate proprietățile indicatoare ale acestui compus, care în mediu neutru — slab alcalin virează net între violet și albastru.

În figura 1 se dau spectrele electronice ale celor două forme.

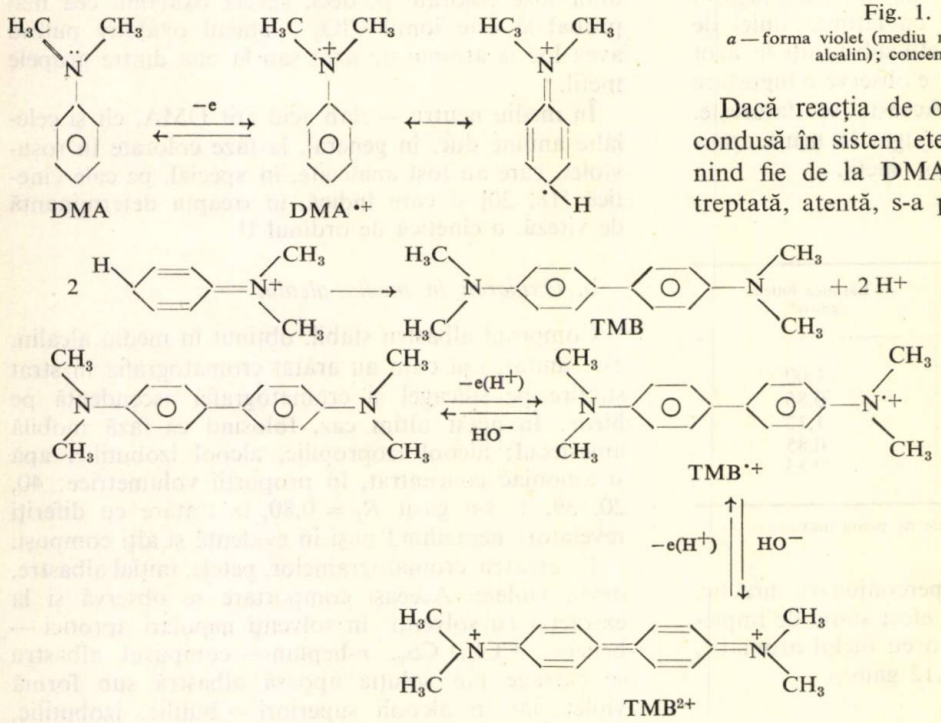
Benzile din domeniul UV apar la 268 și, respectiv la 270 nm și sînt caracteristice absorbției aromatice. În vizibil, compusul violet posedă o bandă intensă la 505 nm, iar compusul albastru — o absorbție foarte intensă, similară coloranților di- și trifenilmetanici, la 630 nm.

Comportarea diferită în funcție de *p*H, de solvent, precum și spectrele electronice indică pentru forma violet structura unei molecule neutre, iar pentru forma albastră o structură de anion, marcată îndeosebi de banda foarte intensă din vizibil, caracteristică cromoforilor ionici.

Compusul albastru, obținut în mediu alcalin, a fost semnalat și de G a l u s și A d a m s [21, 22] în studii de voltametrie ciclică. Folosind DMA, marcată în para cu tritiu, s-a indicat că produsul ar fi un compus de cuplare al DMA, implicînd poziția para, cu radicalul tetrametilbenzidinei. Compusul nu a fost însă identificat.

c. *Produși de oxidare în mediu acid*

La oxidarea dimetilanilinei cu clorit de sodiu în mediu acid au putut fi separați și identificați atît produsul final, cît și compușii intermediari, confirmînd și în cazul acestui agent oxidant schema generală de mecanism propusă de S a u n d e r s [10]:



Treapta inițială, determinantă de viteză, reprezintă probabil formarea cation-radicalilor DMA·+, cu durată atît de scurtă, încît nu au putut fi identificați prin RES. Aceștia se dimerizează, prin cuplare rapidă coadă-la-coadă, la tetrametilbenzidină (TMB), care, fiind mai ușor oxidabilă decît amina inițială, suferă oxidare mai departe la chinon-diimina corespunzătoare (TMB^{2+}). Între cele două forme, oxidată și redusă, ale TMB există un echilibru influențat de *p*H. În mediu acid, oxidarea este completă la TMB^{2+} (oranj), iar dacă amestecul de reacție se alcalinizează, precipită cantitativ TMB (albă). Aceasta a permis autorilor să găsească o cale nouă de sinteză, mult mai simplă și mai rapidă decît cele existente, pentru acești compuși.

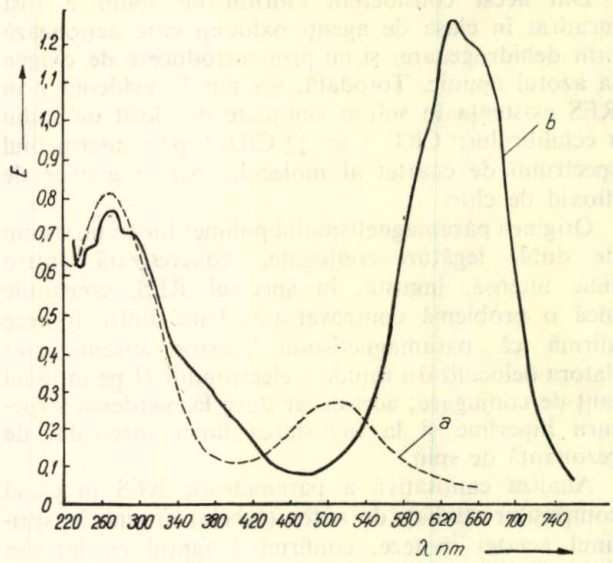


Fig. 1. Spectre electronice:
a — forma violet (mediu neutru); *b* — forma albastră (mediu slab alcalin); concentrația = 0,006%gr. în etanol.

Dacă reacția de oxidare cu clorit de sodiu este condusă în sistem eterogen, cu exces de amină, pornind fie de la DMA, fie de la TMB și acidulare treptată, atentă, s-a putut prepara un compus intermediar (verde), paramagnetic, care a fost atribuit unui complex cu transfer de sarcină al cation-radicalului $TMB^{\cdot+}$ salifiat cu un anion prezent în soluție (Cl^-, ClO_2^-).

Autorii acestui studiu, au caracterizat cei trei produși prin spectrele electronice (UV, V) și au argumentat structura de complex cu transfer de sarcină a compusului intermediar, cu ajutorul spectrelor RES, în diferiți solvenți, a spectrului de reflexie și a analizei termogravimetrice [23].

3. Caracterizarea produșilor de oxidare ai DMA în mediu acid ca săruri de tip Reinecke

Pentru a completa studiul analitic al produșilor de oxidare ai dimetilanilinei în mediu acid, s-a analizat și comportarea lor cu sarea lui Reinecke, un reactiv specific aminelor și cationilor grei, în scopul stabilirii și a altor metode de identificare [24].

a. *Spectre electronice*

În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile spectrelor electronice ale reineckaților DMA, TMB și TMB^{2+}, comparativ cu cele ale reineckatului de amoniu.

Tabelul 2

Compus \ Tranziții λ max nm	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	C_T	Ligand
NH_4R	525	395	310	–
DMAHR	520	395	308	245
TMBR	520	396 umăr	310	310, 420
$TMB^{2+}R_2^-$	520	390 umăr	308	470

În toți compușii, cu mici modificări, apar benzi corespunzătoare tranzițiilor *d—d* ale cromului trivalent, înconjurat octaedric, la 520 și 395 nm, precum și banda intensă cu transfer de sarcină de la 310 nm. Acestea pledează asupra existenței aceleiași sfere de coordinație a ionului central, ca și în anionul Reinecke: $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$, amina intrînd în sfera externă de coordinație.

b. *Spectre în IR*

Pentru a preciza modul în care amina intră în sfera externă de coordinație, s-au examinat și spectrele lor în IR, comparativ cu ale liganzilor și ale sării lui Reinecke.

În cazul DMA, s-a semnalat prezența vibrației corespunzătoare legăturii $-\overset{+}{N}-H$ la 1389 cm^{-1}, existentă și în clorhidratul său, DMA · HCl, ceea ce a indicat faptul că amina intră în sfera externă de coordinare a ionului central sub formă protonată.

În cazul reineckaților proveniți de la TMB și TMB^{2+}, nu a mai fost pusă în evidență banda caracteristică protonării, ceea ce a determinat pe autori să considere că în ambele cazuri au loc interacții coulombiene ale anionului complex cu cationii organici grei.

Pe baza rezultatelor spectrelor electronice și în IR a fost propusă următoarea formulare pentru sărurile de tip Reinecke studiate:

$[C_6H_4N(CH_3)_2H]^+ [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ RHDMA

$[(CH_3)_2\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4\overset{+}{N}(CH_3)_2] [Cr(NCS)_4(HN_3)_2]^-$ RTMB

$[(CH_3)_2\overset{+}{N}:C_6H_4:C_6H_4:\overset{+}{N}(CH_3)_2] [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2^-$ R_2TMB^{2+}

În ultimul caz, structura de direineckat a fost confirmată și de analiza elementară.

c. *Analiza termogravimetrică*

Pentru caracterizarea mai completă a sărurilor de tip Reinecke cu produșii de oxidare ai dimetilanilinei, s-a studiat stabilitatea termică a acestora în comparație cu reineckatul de dimetilanilină.

Din analiza curbelor TG, ATD și DTG s-a propus următorul mecanism de descompunere termică a reineckaților studiați de autori (RTMB și R_2TMB):

$$Am[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \xrightarrow[-2NH_3]{t^\circ} Am[Cr(NCS)_4] \xrightarrow[-HSCN]{t^\circ} \longrightarrow Am \cdot Cr(NCS)_3 \xrightarrow[-(CO + SO_2 + N_2)]{t^\circ} Cr_2O_3$$

Mecanismul propus, confirmat și prin analiză calitativă, prin care s-a identificat eliminarea amoniacului din sfera internă de coordinație a ionului complex, vine în contradicție cu datele existente în literatură [25], care indică eliminarea aminei în prima treaptă.

Concluzii

— Se evidențiază importanța teoretică și practică și domeniile de aplicare a reacției de oxidare a aminelor aromatice.

— Analiza cantitativă a parametrilor RES la produșii paramagnetici finali de oxidare confirmă ipoteza că lățimea liniei RES este o măsură a extinderii sistemului conjugat.

— Se prezintă influența *p*H-ului asupra mecanismului reacției de oxidare a dimetilanilinei cu clorit de sodiu. Modificarea cursului reacției la variația *p*H se datorește atît acțiunii unor specii oxidante diferite, cît și schimbării punctului de atac asupra moleculei de amină.

— Prin cromatografie, extracție de solvenți, spectre electronice și influența *p*H s-a demonstrat că produsul de oxidare al dimetilanilinei în mediu alcalin prezintă proprietăți indicatoare.

— Se caracterizează prin spectre în UV, V, IR, RES și TG, ATD produșii de oxidare ai dimetilanilinei în mediu acid, precum și sărurile lor complexe cu sarea lui Reinecke.

Bibliografie

1. Sidgwick, N. V., The Organic Chemistry of Nitrogen Ed. III, 1966, p. 149.
2. Bamberger, E., Ber., **31**, 1898, p. 1500, 1522, 1527.
3. Willstätter, R. și Moore, C. W., Ber., **40**, 1907, p. 2665.
4. Willstätter, R. și Dorogi, St., Ber., **42**, 1909, p. 2147.
5. Green, A. G. și Woodhead, A. E., J. Chem. Soc., **97**, 1910, p. 2388, **101**, 1912, p. 1117.
6. Green, A. G. și Wolff, S., Ber., **44**, 1911, p. 2570; **46**, 1913, p. 33.
7. Green, A. G. și Johnson, W., Ber., **46**, 1913, p. 3769.
8. Goldschmidt, St. și Wurzschmidt, B., Ber., **55**, 1922, p. 3216, 3220.
9. Mann, P. J. G. și Saunders, B. C., Proc. Roy. Soc. B. **119**, 1935, p. 47.
10. Naylor, F. T. și Saunders, B. C., J. Chem. Soc., 1950, p. 3519.
11. Adams, R. N. „Electrochemistry at solid electrodes", N. Y., M. Dekker, Inc. 1969.
12. Popa, Gr., Albert, F. M. și Rădulescu, E., Z. Analyt. Chem., **193**, 1963, p. 324, **199**, 1964, p. 210; **207**, 1965, p. 346; Anal. Univ. Buc. **42**, 1963, p. 73, Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 1449.
13. Albert, F. M., Cimpu, V., Văleanu, M. și Rădulescu, E. Rev. Roum. Chim. **11**, 1966, p. 1443.
14. Albert, F. M. și Meghea, A., Rev. Roum. Chim., **15**, 1970, p. 395.
15. Parini, V. P., Cazacova, Z. S. și Berlin, A. A., Visocomol. Soedin. **3**, 1961. p. 402, 1870.
16. Lederich, T. și Traynard, Ph., Compt. Rend., **257**, nr. 1, 1963, p. 84.
17. Tincovici, V. A., Visocomol. Soedin., **4**, 1962, p. 848.
18. Albert, F. M., Meghea, A. și Panait, C., Anal. Univ. Buc., **20**, nr. 2, 1971. p. 153.
19. Flis, J. E., J. Prikladnoi Him., **29**, 1956, p. 633,.
20. Albert, F. M., Meghea, A. și Panait, C., Anal. Univ. Buc., **19**, 1970, p. 87.
21. Galus Z. și Adams, R. N., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p.2061.
22. Galus, Z., White, R. M., Rowland, F. S. și Adams, R.N. J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2065.
23. Meghea, A. și Panait, C., rezultate nepublicate.
24. Meghea, A. și Panait, C., Rev. chim., **26**, nr. 4, 1975. p. 283
25. Krausz, I. și Kovacs, J., Ann. Univ. Sci. Budapest Rolando Etvos Nominatae, Sect. Chim., **4**, 1962, p. 37.

* * *

EUGEN RAMONȚIAN
VIORICA VOINESCU

Despre unii derivați funcționali ai acidului fenilmalonic

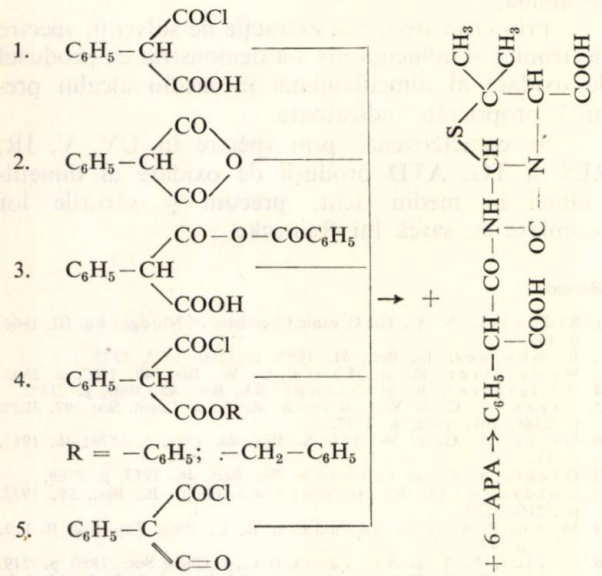
D.C. 547.586.3

The synthetical methods of some derivates of the phenylmalonic acid — some of which represent intermediates in the synthesis of alpha-carboxibenzilpenicillin — are described and the chemical behaviour of these is studied.

Acidul fenilmalonic constituie una dintre substanțele de bază în prepararea unei noi peniciline semisintetice cu spectru de acțiune larg: α-carboxibenzilpenicilina (N. D. Carbenicilin, Pyopen) [1, 2] fapt care explică importanța ce i se acordă în ultimul timp.

Acidul fenilmalonic, derivații săi funcționali — în special monoderivații — și comportarea lor chimică au fost puțin studiate.

Cercetările autorilor au urmărit obținerea unor derivați ai acidului fenilmalonic care pot fi utilizați ca acilanți ai acidului 6-aminopenicilanic (6-APA) în sinteza α-carboxibenzilpenicilinei:



1. Monoclorura acidului fenilmalonic (I) s-a obținut prin refluxarea acidului cu un mic exces de clorură de tionil, în eter. În prezența dimetilformamidei — introdusă drept catalizator — se formează și diclorura acidului, separarea ei fiind foarte dificilă.

Pentru caracterizarea monoclorurii s-a efectuat o serie de reacții, astfel:

— prin hidroliză se formează acidul;

— alcooliza cu metanol, timp scurt, care duce la formarea monoesterului metilic. Prin contactul mai îndelungat al monoclorurii acide cu metanol se obține dimetilesterul acidului;

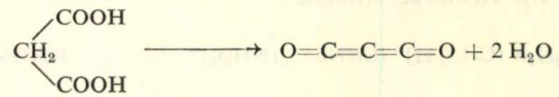
— la tratarea monoclorurii fenilmalonice cu anilină în eter, la 0°C, rezultă monoanilida (II), cu p · t = 138—140°C, după recristalizare din benzen. Pentru aceeași substanță obținută pe altă cale, în literatură se indică p.t. = 120—122°C [4], respectiv 124—126°C [5, 5a]. Monoanilida obținută de autorii acestui studiu a fost transformată prin esterificare cu diazometan în soluție eterică, în monoanilida esterului metilic (III), cu p.t. = 109°C (metanol) identică cu cea obținută prin alte procedee [3, 4];

— în reacția de N-acilare a 6-APA, în diferite condiții de reacție, are loc o decarboxilare parțială, rezultînd un amestec de α-carboxibenzilpenicilină și benzilpenicilină.

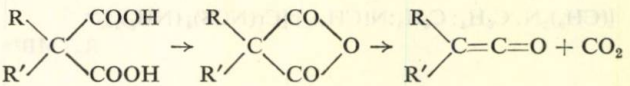
2. S-a încercat prepararea anhidridei ciclice interne a acidului fenilmalonic prin reacția acidului cu anhidridă acetică, la temperaturi cuprinse între 0 și 60°C. Din masa uleioasă rămasă după distilarea în vid a anhidridei acetice se obține, la hidroliză, acid fenilacetic, iar prin aminoliză — fenilacetamidă. Rezultă că în condițiile de lucru aplicate a avut loc o decarboxilare.

De altfel, anhidrida internă a acidului malonic sau alte anhidride ale derivaților mono- și disubstituiți nu se cunosc.

Încercările făcute de S t a u d i n g e r în această direcție au dus, în cazul acidului malonic, la suboxidul de carbon:



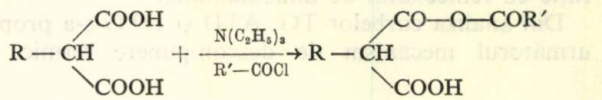
iar în cazul derivaților disubstituiți, la cetenele respective. Din acest fapt s-a tras concluzia că intermediar s-ar forma anhidridele interne ciclice:



Acești intermediari — substanțe polimere — nu au fost identificați [6—8].

În cazul derivaților monosubstituiți, faptul că nu s-au obținut cetene s-a explicat prin lipsa formării anhidridelor interne, ceea ce a fost confirmat și de către E i n h o r n [9, 10].

3. În general, semianhidridele mixte ale acizilor dicarbonilici se sintetizează introducînd în reacție cîte un echivalent de trietilamină și clorură acidă:



Utilizînd clorura acidului benzoic — ale cărui anhidride mixte sînt mai stabile — la temperatura de —15°C, s-a obținut anhidrida mixtă a acidului fenilacetic (IV), identificată — în afară de datele analitice — prin formarea benzanilidei și a acidului fenilacetic la tratarea cu anilină. Faptul atestă și în acest caz decarboxilarea acidului fenilmalonic.

Decarboxilarea apare, deci, ca o reacție frecventă a monoderivaților acidului fenilmalonic ce are loc și în condiții de reacție foarte blînde.

4. În scopul evitării decarboxilării, s-a recurs la derivați ai monoesterilor acidului fenilmalonic — benzilic și fenilic —, esteri care după efectuarea reacției de acilare pot fi ușor hidrolizați [2].

Esterul monobenzilic s-a obținut din monoclorură și alcool benzilic în eter, la 0°C (V). Concomitent se formează și o cantitate de diester (VI), separarea lor putîndu-se face prin dizolvare selectivă în soluție de bicarbonat de sodiu.

Mai simplu și cu un randament superior, s-a sintetizat monoesterul fenilic (VI) prin refluxarea în eter a unui amestec de acid fenilmalonic cu cîte un echivalent de fenol și clorură de tionil, în prezența dimetilformamidei. Adăugînd doi echivalenți de clorură de tionil se formează difenilesterul (VII).

Atît monoesterul benzilic, cît și cel fenilic se decarboxilează ușor în soluție alcalină, trecînd în esterii respectivi ai acidului fenilacetic.

Clorurile monoesterilor s-au obținut prin refluxarea esterilor cu clorură de tionil în eter și s-au caracterizat prin amida și anilidele respective (IX, X, XI).

Clorurile monoesterilor reacționează cu aminele fără decarboxilare, putînd fi deci folosite ca acilanți ai 6-APA în sinteza esterilor α-carboxibenzilpenicilinei.

Hidroliza grupării esterice se poate face în condiții de reacție blînde — în cazul esterului fenilic chiar cu soluții de bicarbonat, fosfat, borax, la temperatura camerei —, condiții ce pot fi suportate și de ciclul relativ instabil β-lactamic al penicilinei [13].

5. Clorura cetenei acidului fenilmalonic este intermediarul optim în sinteza α-carboxibenzilpenicilinei: concomitent cu reacția de acilare a 6-APA are loc și hidroliza clorurii acide, obținîndu-se direct penicilina.

Datele din literatură menționează sumar posibilitatea obținerii clorurii cetenei prin reacția acidului fenilmalonic cu pentaclorură de fosfor, în eter (reacție de durată foarte lungă) sau fără solvent (reacție vehementă) [11, 12].

Prin utilizarea unui mediu de reacție adecvat autorii au obținut clorura cetenei cu randament de circa 80%.

Partea experimentală

Monoclorura acidului fenilmalonic (I)

7,2 g acid fenilmalonic, 3,6 ml clorură de tionil și 60 ml eter se refluxează timp de 12 ore. Se distilă eterul, iar reziduul uleios se extrage de două ori cu cîte 50 ml eter de petrol. Din acesta, la răcire, depune clorura acidă.

Monoanilida acidului fenilmalonic (II)

0,7 g monoclorură în 10 ml diclormetan, răcită la —10°C, se tratează în 5 min cu o soluție de 0,7 ml anilină în 10 ml diclormetan, răcită la 0°C. Se lasă să ajungă la temperatura camerei. Se distilă solventul, reziduul cristalin se reia cu 10 ml acid clorhidric 2N. Se filtrează, iar substanța solidă se recristalizează din benzen.

Esterul metilic al monoanilidei (III)

1 g anilidă (II) în 25 ml eter anhidru se tratează cu o soluție eterică de diazometan. După trei ore se distilă eterul și reziduul se recristalizează din metanol.

Semianhidrida mixtă benzoică a acidului fenilacetic (IV)

Un amestec de 0,9 g acid fenilmalonic, 0,7 ml trietilamină și 0,58 ml clorură de benzoil în 20 ml tetrahidrofuran, se agită timp de 20 min la —8 —5°C. Se filtrează și filtratul se concentrează în vid, la temperatura camerei. Reziduul se reia cu 10 ml eter anhidru, se filtrează, și eterul se concentrează în vid la temperatura camerei. Rămîne un reziduu uleios.

Monoesterul benzilic al acidului fenilmalonic (V)

La o soluție de 5 g monoclorură (I) în 20 ml diclormetan, răcită la 0°C, se adaugă 5 ml alcool benzilic în 10 ml diclormetan, răcit la 0°C. După ce se atinge temperatura camerei, se distilă solventul, iar reziduul se reia cu soluție de bicarbonat de sodiu și se filtrează. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric, iar uleiul separat se extrage cu eter. Reziduul uleios de la distilarea eterului se recristalizează din benzină.

Monoesterul fenilic al acidului fenilmalonic (VI)

7,2 g acid fenilmalonic în 60 ml eter, 3,6 ml clorură de tionil și 3,8 g fenol și 6 picături de dimetilformamidă se refluxează timp de 5 ore. Se distilă eterul și excesul de clorură de tionil, se adaugă 10 ml benzen, din care la rece depune o masă cristalină. Se suspendă în apă și se filtrează. Substanța filtrată se reia cu soluție de bicarbonat de sodiu și se filtrează. Din soluția bicarbonică la acidulare precipită esterul monofenilic care se recristalizează din benzen.

Difenilesterul acidului fenilmalonic (VII)

Produsul insolubil în bicarbonat de la prepararea (VI) este difenilesterul acidului fenilmalonic care se recristalizează din metanol.

Esterul dibenzilic al acidului fenilmalonic (VIII)

Substanța solidă rămasă la reluarea cu soluție de bicarbonat a monoesterului (V) este dibenzilesterul, care se recristalizează din metanol.

Amida esterului fenilic (IX)

Se prepară din clorura monoesterului fenilic: 2,6 g monoester fenilic (VI) se refluxează cu 1 ml clorură de tionil în 10 ml benzen, timp de 1 1/2 ore. Se distilă benzenul și excesul de clorură de tionil. Reziduul se reia cu 15 ml eter, se răcește la 0°C și se adaugă la 50 ml eter saturat la 0°C cu amoniac. Se lasă 1 1/2 oră la 0°C și 15 min la temperatura camerei. Se distilă eterul, iar reziduul se reia cu 20 ml apă, se filtrează și se recristalizează din metanol.

Anilida esterului monobenzilic (X)

2 g monoester benzilic se refluxează în 20 ml eter cu 4 ml clorură de tionil, timp de 2 ore. Se distilă eterul și excesul de clorură de tionil. Reziduul se

Tabelul 1

DERIVAȚII FUNCȚIONALI AI ACIDULUI FENILMALONIC OBȚINUȚI

Nr. subst.	Formula de structură	Formula brută GM	Solvent de recristalizare p.t, °C	Analiza calculat (%) / găsit (%) C	H	N	Observații
(I)	$C_6H_5-CH(COCl)(COOH)$	$C_9H_7ClO_3$	eter de petrol	54,43	3,35	—	
		198,59	63—65	54,82	3,78	—	
(II)	$C_6H_5-CH(COOH)(CO-NH-C_6H_5)$	$C_{15}H_{13}NO_3$	benzen	70,66	5,31	5,48	[4, 5, 5a]
		255,26	138—140	70,39	5,35	5,66	
(III)	$C_6H_5-CH(COOCH_3)(CO-NH-C_6H_5)$	$C_{16}H_{15}NO_3$	metanol	71,37	5,61	5,20	[3,4]
		269,28	109	71,53	5,84	5,31	
(IV)	$C_6H_5-CH_2-CO-O-CO-C_6H_5$	$C_{15}H_{12}O_3$	produs uleios	74,97	5,03	—	
		240,23	brut	73,88	5,15	—	
(V)	$C_6H_5-CH(COOH)(COOCH_2-C_6H_5)$	$C_{16}H_{14}O_4$	benzină	71,10	5,22	—	
		270,27	58—60	70,90	5,45	—	
(VI)	$C_6H_5-CH(COOH)(COOC_6H_5)$	$C_{15}H_{12}O_4$	benzen	70,30	4,71	—	[2]
		256,24	118—119	70,65	5,02	—	
(VII)	$C_6H_5-CH(COOC_6H_5)_2$	$C_{21}H_{16}O_4$	metanol	75,88	4,85	—	
		332,33	101—102	75,62	5,09	—	
(VIII)	$C_6H_5-CH(COOCH_2-C_6H_5)_2$	$C_{23}H_{20}O_4$	metanol	76,70	5,60	—	
		360,39	78	76,40	5,90	—	
(IX)	$C_6H_5-CH(CONH_2)(COOC_6H_5)$	$C_{15}H_{13}NO_3$	metanol	70,56	5,13	5,48	
		235,26	183—184	70,21	5,48	5,61	
(X)	$C_6H_5-CH(COOCH_2-C_6H_5)(CO-NH-C_6H_5)$	$C_{22}H_{19}O_3$	metanol	76,50	5,55	4,05	
		331,37	112—115	76,33	5,81	3,98	
(XI)	$C_6H_5-CH(-COOC_6H_5)(CO-NH-C_6H_5)$	$C_{21}H_7NO_3$	metanol	76,10	5,17	4,22	
		331,35	144	75,90	5,58	4,43	

Punctele de topire nu sînt corectate. Analizele au fost executate în laboratorul de microanalize al Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, Filiala Cluj-Napoca

dizolvă în eter, se răcește la 0°C și se adaugă 2 ml anilină. După o oră se distilă eterul, iar reziduul se recristalizează din metanol.

Anilida esterului monofenilic (XI)

Se prepară analog cu anilida esterului monobenzilic (X).

Concluzii

S-au preparat o serie de derivați funcționali noi ai acidului fenilmalonic, dintre care unii reprezintă intermediari în sinteza α-carboxibenzilpenicilinei, și s-a studiat comportarea lor chimică.

Bibliografie

1. Acred, P., Brown, I. M., Knudsen, E. T., Rolinson, G. H. și Sutherland, R., Nature **215**, 1967, p. 25.
2. * * * Brevet sud-african 6706472, 1968, C.A. **70**, P. 779545, 1969.
3. Horner, L. și Spietschka, E., Chem. Ber. **85**, 1952, p. 225.
4. Scarpati, R., Chem. Zentr. **1962**, 14492.
5. Redmon, B. C., (Nat. Distill. Prod. Corp.) U. S. pat. 2,782,231, 1957.

5a. Hargreaves, M. K. și Khan, M. A. — Perkin Trans. II **9**, 1204, 1973.

6. Staudinger, H., Anthes, E. și Schneider, H., Ber. **46**, 3539, 1913.
7. Staudinger, H., Helv. Chim. Acta, **8**, 306, 1925.
8. Ott, E. — Ann. **401**, 1975, 1913.
9. Einhorn, A. — Ann. **359**, 145, 1908.
10. Einhorn, A. și Diesbach, H. — Ber. **39**, 1222, 1906.
11. * * * Brevet german 1.952.021 (Beecham Group. Ltd.) — C. A. **73**, 25454 w, 1970.
12. * * * Brevet german 1.944.379 (Phiser, Chas a. Co. Inc.) — C. A. **73**, 25451 t 1970.
13. * * * Brevet R.S.A. (Beecham Group. Ltd.) 6802450, 1968.

IULIU MOLDOVAN
ANDREI WOHL
CĂLIN VIŞA

Problema rutilului sintetic. II*

D.C. 661.882.2

The methods suggested by the literature for obtaining synthetic rutile are reviewed. Three main groups are considered (solubilization, volatilization and combined) and within these some subgroups (solubilization with or without different previous chemical treatments, volatilization under different forms of the Fe compounds). Some existing or designed industrial installations for synthetic rutile production are mentioned. The conclusion is drawn that the synthetic rutile is not yet to be ranged with the established commercial products.

Procedeele de obţinere a rutilului sintetic descrise în literatura de specialitate, după modul de îndepărtare a fierului se pot clasifica în 3 grupe şi anume, îndepărtarea în soluţie, îndepărtarea sub formă de combinaţii volatile şi procedee combinate. Procedeele de îndepărtare a Fe în soluţie presupun o dizolvare totală sau parţială, fie direct a concentratului titanifer, fie după un tratament oxido-reducător sau alte tratamente.

Procedee de îndepărtare a Fe *sub formă de soluţie, fără tratamente prealabile.*

La aşa-numitele procedee de leşiere, se îndepărtează majoritatea Fe şi a alcalino-pământoaselor, în timp ce ceilalţi componenţi şi sterilul rămîn în concentratul titanifer.

— Ilmenitul se tratează cu acid sulfuric diluat, sub presiune, la 250—335°C, obţinîndu-se un concentrat cu peste 90% TiO_2 şi sub 0,5% Fe. Pentru leşiere, se poate utiliza şi acid clorhidric de 20%, la 70—110°C, cu adaos de agent de umectare sau de cloruri, pentru îmbunătăţirea extracţiei de Fe. La aceste procedee, rezultă soluţii diluate de săruri de fier, care nu pot fi prelucrate decît cu cheltuieli mari [1].

O altă grupă de procedee prin solubilizare aplică dezagregarea totală a materiei prime titanifere.

— Minereul titanifer se fierbe cu acid clorhidric azeotrop, clorura ferică separîndu-se prin decantarea soluţiei [2]. Un brevet american [3] utilizează o metodă similară pentru solubilizarea Fe şi Ti, fierbînd cu HCl concentrată. Prin degajarea a 1/3 din HCl, precipită Ti cu puţin Fe. Fierul rămas în soluţie, sub formă de clorură, este redus la stare bivalentă (prin introducere de Fe metalic), iar prin răcirea soluţiei şi saturarea ei cu HCl gazos cristalizează $FeCl_2 . 4H_2O$. Soluţia acidă şi HCl gazos se recirculă.

Pentru separarea $FeCl_3$ din soluţii apoase, brevetul [4] propune extracţia ei cu cetone (de exemplu, izobutilmetilcetonă şi ciclohexanonă) sau eteri (izopropileter), în timp ce un brevet sovietic [5] recomandă extracţia cu eter etilic, după adăugarea a 3,5—7 *p*-bicromat de potasiu la 1000 *p.* produs, în vederea măririi gradului de extracţie.

Procedee de îndepărtare a Fe sub formă de soluţie, cu tratamente prealabile. O mare grupă de procedee prin solubilizare implică unul sau mai multe tratamente preliminare, avînd ca scop schimbarea stării de valenţă a Fe, *în vederea uşurării îndepărtării lui.*

— Minereul ilmenitic măcinat grosier se calcinează în condiţii oxidante la 600—1000°C, timp de 1—2 ore. Urmează o reducere cu H_2 în strat fluidizat, la 600—750°C. Minereul redus este trecut printr-un separator magnetic, iar concentratul magnetic este leşiat în mai multe trepte, cu HCl sau H_2SO_4 diluat. Produsul finit are circa 95,3% TiO_2 şi 0,4% Fe [6].

— Amestecuri conţinînd oxizi de Ti şi de Fe se oxidează la 750—1200°C, timp de 20—150 min, apoi se tratează cu un agent reducător la 700—1200°C, timp de 20—140 min, pentru a se obţine un produs cu TiO_2 şi Fe metalic. După leşierea acestuia cu HCl dil., se obţine un concentrat de TiO_2 [7].

— Ilmenitul este redus cu H_2 uscat, într-un cuptor tubular, la 850°C, timp de 4 ore. Rezultă un produs poros, care se separă magnetic şi apoi se leşiază cu H_2SO_4 10% la 65°C. Reziduul separat prin filtrare conţine 98% TiO_2 şi 1,3% Fe [8].

— Nisipul titanifer s-a calcinat oxidant la 800°C, timp de 90 min, după care s-au separat substanţele magnetice, la o intensitate a cîmpului magnetic de 1000 G. Concentratele acestora s-au dizolvat în HCl fierbinte concentrat, într-un exces de circa 10 ori. Reziduul reprezintă un produs cu 97,7% TiO_2, cu un grad de recuperare a Ti de 60%. Prin încălzirea şi concentrarea filtratului, cristalizează $TiO(OH)_2$, prin a cărui calcinare se obţine, de asemenea, TiO_2. Recuperarea totală a TiO_2 a fost de 95,9%, iar puritatea produsului de 94,32% TiO_2 [9].

— Un brevet S.U.A. [10] revendică un procedeu de leşiere continuă a minereului de ilmenit metalizat (conţinînd Fe metalic) cu un acid, pentru a se obţine un concentrat de TiO_2 adecvat ca materie primă pentru clorurare, la fabricarea $TiCl_4$.

— S-a studiat solubilizarea Fe şi Mn din concentrate ilmenitice obţinute din depozitele de coastă din Australia. Drept agent de reducere s-au utilizat hidrogen, cărbune de zahăr, cocs, gaz de oraş, gaz de apă şi CO_2, realizîndu-se o reducere aproape totală. Din ilmenitul redus s-a extras Fe cu acid carbonic într-o autoclavă, rezultînd un produs cu 94% TiO_2 şi 2,4% Fe. În aceste condiţii s-a extras şi aproape o jumătate din Mn conţinut în ilmenit [11].

— Se obţin concentrate de TiO_2, îndepărtînd prin leşiere cu HCl sau H_2SO_4, la temperatură ridicată, componenţii fără Ti. Înainte de leşiere, ilmenitul se calcinează într-o atmosferă nereducătoare sau oxidantă, conţinînd vapori de apă, la 600—900°C [12].

— Ilmenitul s-a oxidat la 800°C, în pat fluidizat (particule între 0,06 şi 0,2 mm) şi s-a redus cu hidrogen la 800°C, rezultînd 40,5% Fe metalic. Acesta s-a tratat cu nitrobenzen la 90°C, iar Fe_3O_4 format s-a separat de TiO_2 prin filtrare şi spălare. Reziduul reprezintă un produs cu 91,1% TiO_2, care leşiat cu HCl 20% furnizează un bioxid de titan de 94,1%. Oxizii de fier se prelucrează în pigmenţi [13].

— Minereul ilmenitic pulverizat s-a încălzit la 1000°C timp de 90 min, în aer, s-a amestecat cu o cantitate egală de mangal pulbere şi s-a încălzit apoi 120 min la 1 100°C, într-o atmosferă de hidrogen. Produsul s-a leşiat la 70°C, cu o soluţie apoasă conţinînd 150 g/l sulfat feric şi 450 g/l sulfat feros, iar materialul solid s-a spălat, rezultînd un concentrat de TiO_2 cu 2,69% Fe [14].

— Ilmenitele şi leucoxenele se încălzesc la 875°C în aer, pentru oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}, care este redus apoi la Fe^{2+} cu CH_4 sau H_2, în pat fluidizat, la 700—800°C. Fe^{2+} se extrage prin încălzire 3 ore, cu o soluţie de HCl, într-un exces de 20%, rezultînd un produs cu 96,9% TiO_2 şi 0,5% Fe [15].

— Minereurile precedente se pot trata cu un amestec de hidrogen şi vapori de apă, la 600—1100°C, în vederea reducerii Fe^{3+} la Fe^{2+}, după ce iniţial s-a făcut o oxidare a Fe^{2+} la Fe^{3+}, prin încălzire în aer, la 875°C [16].

— Ilmenitul cu 54,2 % TiO_2, 23,8% FeO şi 17,2% Fe_2O_3, s-a leşiat cu HCl de 15—25%, la 90—110°C, pentru a solubiliza FeO; reziduul s-a redus cu hidrogen şi (sau) CO, la 650—900°C, pentru a converti Fe^{3+} la Fe^{2+}. Produsul obţinut s-a leşiat cu HCl de 15—20%, la 80—110°C, solubilizîndu-se FeO. Reziduul spălat şi uscat reprezintă un rutil sintetic cu peste 90% TiO_2 [17].

— Ilmenitul s-a redus parţial cu cocs (într-un cuptor rotativ) şi s-a supus unei separări magnetice, apoi unei leşieri

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **26**, nr. 10, 1975.

cu acid sulfuric rezidual, la care s-au adăugat cristale de însămînțare de TiO_2. Produsul obținut conține peste 95% TiO_2 [18].

— Prăjirea reducătoare (în strat fluidizat) a concentratelor ilmenitice cu 61 și 46% TiO_2, 26,6 și 29,9% Fe_2O_3, 0,5 și 21,2% FeO a micșorat respectivele concentrații de Fe_2O_3 la 2,9 și 7,1% și a mărit pe cele de FeO la 23 și 41,4% FeO. Produsul s-a leșiat cu HCl de 20—25%, la 105°C, pentru a îndepărta Fe. Reziduul s-a filtrat, s-a spălat și s-a calcinat pentru a volatiliza clorurile de Fe și alte metale, apoi s-au repetat leșierea și prăjirea. A urmat o separare magnetică, rezultînd o fracțiune nemagnetică cu circa 95% TiO_2 și 0,7—1,6% Fe total, randamentul în Ti fiind de peste 94% [19].

— Minereul titanifer s-a oxidat, apoi s-a încălzit într-o atmosferă reducătoare. După o separare magnetică a rezultat o fracțiune magnetică, care s-a leșiat cu o soluție apoasă, fierbinte, de sare ferică, pentru a îndepărta Fe ca sare feroasă. Reziduul spălat și uscat a furnizat un produs cu 91,0—97,0% TiO_2. Soluția de Fe^{2+} este regenerată prin barbotare cu oxigen și precipitarea unei treimi din Fe ca $Fe(OH)_3$ [20].

— Minereul s-a preîncălzit cu un gaz neutru sau reducător la 550—750°C și s-a tratat la această temperatură (în strat fluidizat) cu un gaz reducător (H_2 sau CO), pînă la obținerea unui raport Fe^{2+}: Fe^{3+} = 8—10: 1. Produsul redus s-a leșiat cu HCl, partea solidă s-a separat și s-a uscat, rezultînd un rutil sintetic cu cel puțin 92% TiO_2, sub 1,5% Fe și sub 2% alți oxizi metalici [21].

— Procedeul M.U.R.S.O. îmbogățește ilmenitul la cel puțin 95% TiO_2, printr-o oxidare la 900—950°C, urmată de o reducere cu H_2, CO, CO_2 și abur, la 850—900°C, Fe^{2+} format fiind îndepărtat prin leșiere cu HCl 20%, la 108—110°C. De asemenea se îndepărtează MgO, MnO și V_2O_5 [22].

— S-a studiat separarea Fe din ilmenit, în vederea obținerii rutilului sintetic, injectînd HCl gazos în amestecul de ilmenit natural și cărbune de lemn, la 1 200—1 320K. În felul acesta s-au putut îndepărta 75—80% din Fe prezent în minereu și, în același timp, au mai apărut 15% Fe metalic format prin reducerea „in situ", în interiorul granulelor de ilmenit. Leșierea acidă îndepărtează acest Fe metalic, rezultînd un produs care conține 5—10% din Fe inițial, împreună cu majoritatea Mn și Mg prezent în minereu. În ultimele etape ale reacției cu HCl gazos și cărbune, ilmenitul s-a transformat într-un pseudobrookit, conținînd Mg, Mn și Fe într-o formă neleșiabilă, ceea ce limitează concentrația în TiO_2 a produsului obținut la 89—92% [23].

— Pentru leșierea Fe din minereul ilmenitic se face în prealabil o oxidare cu aer și vapori de apă, la 1 000°C, apoi o reducere cu C, CO, H_2 sau hidrocarburi, la 600—1 000°C, aducîndu-se Fe sub formă metalică, ușor leșiabilă [24].

— Minereuri de Ti, conținînd compuși de Fe, s-au calcinat la sub 1 050°C și s-au menținut la 600—900°C, într-o incintă etanșă, împreună cu agenți reducători, pentru a reduce o parte a compușilor ferici la compuși feroși. Minereurile se leșiază apoi cu acizi minerali, pentru a se dizolva compușii feroși. Astfel, un minereu ilmenitic conținînd 53,5% TiO_2, 19,13% FeO și 22,69% Fe_2O_3 s-a calcinat la 955°C, timp de 4 ore, apoi s-a redus cu pulbere de antracit, obținîndu-se un produs cu 54,4% TiO_2, 36,6% FeO și 4,6% Fe_2O_3. Produsul obținut s-a leșiat cu H_2SO_4, ajungîndu-se la un concentrat cu peste 93% TiO_2 [25].

— Reducerea ilmenitului în vederea leșierii este realizată după [26] astfel: concentrate de ilmenit, conținînd 64,8% TiO_2, 26,1% Fe_2O_3 și 1,24% Cr_2O_3, atît ca atare, cît și calcinate la 900—950°C, sînt reduse în pat fluidizat, la 850—900°C, cu gaz metan sau cu gaz de convertizor; după o reducere de o oră, gradul de metalizare definit prin raportul Fe°/Fe total, era de 96,5%. Răcirea cu azot cu 2% O_2 a redus gradul de metalizare cu 8%.

Experiențele de leșiere acidă a ilmenitelor în laborator au dus la concluzia că are loc o alterare chimică, de pe urma căreia rezultă o structură cristalină de rutil, fără să aibă loc formarea de compuși secundari de Fe — Ti [27].

În ceea ce privește tratamentele preliminare de oxidare și apoi de reducere a materiei prime titanifere, se pare că rolul acestora este labilizarea rețelei minerale. Astfel, în [28] se arată că oxidarea ilmenitului are loc conform reacției:

$$4\ FeO \cdot TiO_2 + O_2 = 2\ Fe_2O_3 \cdot TiO_2 + 2\ TiO_2$$

Studiul reducerii minereului ilmenitic de la Point Richard (Australia) [23] a scos în evidență următoarea secvență a schimbărilor de faze în granulele de ilmenit supuse reacției:

a) o creștere rapidă a conținutului de ilmenit în stadiul inițial;

b) conversia ilmenitului în rutil, adică:

$$(Fe^{3+}/Fe^{2+}/Mn^{2+}Mg^{2+})\ TiO_3 \xrightarrow[Fe^{3+}\ la\ Fe^{2+}]{reducerea} \rightarrow (Fe^{2+}/Mn^{2+}/Mg^{2+}) \cdot TiO_3 + TiO_2$$

c) formarea de Fe metalic, printr-o reducere „in situ";

d) apariția fazei de pseudobrookit:

$$(Fe^{2+}/Mn^{2+}/Mg^{2+})Ti_2O_5 + TiO_2 + Fe^{\circ},$$

e) dispariția ilmenitului rezidual, concomitent cu evoluția pseudobrookitului la o a doua fază majoră din produs;

f) formarea de oxizi de Ti inferiori:

$$(Fe^{2+}/Mn^{2+}/Mg^{2+})Ti_2O_5 + TiO_2 + TiO_{2-n} + Fe^{\circ}$$

În articolul [29] se prezintă un alt studiu al reducerii minereului ilmenitic, utilizînd difracția razelor X pentru a determina succesiunea fazelor într-o instalație industrială de concentrare a ilmenitelor. Materia primă este un amestec de ilmenit, rutil și pseudorutil. Preoxidarea la 1000°C a dus la formarea de rutil și o soluție solidă de $Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_2 - Mn_2TiO_5$. Produsul de reducere finală constă dintr-un amestec de Fe metalic, rutil redus și o soluție solidă de $FeTi_2O_5 - Mn_2Ti_2O_5 - Ti_3O_5$. Cantitățile relative ale acestor produși depind de concentrațiile finale ale constituenților minori Mn și Mg. Constatările studiului efectuat concordă în general cu cele prezentate în [30 și 31].

O altă grupă de procedee caută să ușureze îndepărtarea prin solubilizare a Fe, *aplicînd tratamente preliminare, ce trec* Fe *în diverse combinații chimice.*

— Într-un brevet sovietic [32] se propune sinterizarea minereului cu SiF_4, leșiere cu un acid anorganic, apoi o hidroliză alcalină, precipitarea și calcinarea precipitatului de hidroxid de titan.

— Concentrate de Ti, conținînd 55—62,2% TiO_2, 2—12,9% Cr_2O_3 au fost sinterizate timp de 3—4 ore, la 900°C, cu 27—36% carbonat de sodiu. Produsul obținut s-a leșiat cu apă la 60—85°C, apoi cu HCl, la 105—108°C. La această temperatură compușii de Ti solubili în HCl au fost convertiți în TiO_2. Produsul finit conține 92,6% TiO_2, 0,8—1,5% Fe_2O_3 și 0,1—0,6% Cr_2O_3 [33].

— Materii prime titanifere au fost tratate cu un reactiv conținînd Na, încălzite la 600—950°C și apoi leșiate cu apă; reziduul solid s-a tratat cu HCl, soluția s-a supus hidrolizei, iar precipitatul s-a calcinat [34].

— S-a studiat separarea componenților principali (SiO_2 și TiO_2) dintr-un concentrat conținînd Ti și obținut prin prelucrare alcalină. S-au aplicat două tratamente diferite: dizolvarea TiO_2 în H_2SO_4, cînd SiO_2 se concentrează în reziduu, și separarea SiO_2 de reziduul conținînd TiO_2. Prelucrarea alcalină a constat în sinterizarea, la 1 000—1 100°C, cu Na_2CO_3 a materiei prime, timp de 1—2 ore [35].

— S-au efectuat experiențe de sulfurare preferențială a ilmenitului într-un strat static, cu H_2S, la 800, 900, 1 000 și 1 100°C și durate diferite. După 5 ore de sulfurare la 1 000°C sau 4 ore la 1 100°C, 95% din Fe s-au convertit în sulfură. Probele sulfurate au fost leșiate cu HCl fierbinte, diluat. Leșierea cea mai eficace s-a realizat cu un exces de 20% HCl 2N, timp de 1/2 oră. În felul acesta s-au obținut un reziduu cu circa 91% TiO_2 [36].

— Într-un brevet S.U.A. [37], sulfurarea se realizează cu SO_2 și un reducător, iar leșierea se face cu acid sulfuros. Procesul de sulfurare selectivă și de leșiere a Fe este studiat în [38].

Procedee de îndepărtare a Fe *prin volatilizare*

Procedeele ce urmăresc îndepărtarea Fe sub formă de combinații volatile vor fi denumite, pentru simplificare, procedee prin volatilizare. Procedeele de obținere a rutilului sintetic prin volatilizarea Fe încearcă să înlăture dezavantajul principal al metodelor prin solubilizare, și anume, manipularea unor volume mari de soluții corosive. Marea majoritate a acestor procedee volatilizează Fe sub formă de cloruri.

— S-au examinat reacțiile care se petrec între Cl_2 și Fe_2O_3 și între ilmenitul oxidat la 1 000°C și supus clorurării la 1 100°C. Prin răcirea gazului rezultat la 500°C s-a depus Fe_2O_3 și s-a pus în libertate Cl_2. Nu a avut loc un atac semnificativ al TiO_2. Această reacție a format baza procedeului

ciclic de clorurare propus pentru tratarea ilmenitului în vederea obținerii TiO_2 și Fe_2O_3, ca produse separate [28].

— Minereul de Ti cu conținut de Fe, ca ilmenitul, sub formă granulară (0,25 mm), coboară treptat pe o coloană verticală, care este încălzită la 1 090°C în secțiunea de vîrf, în timp ce se presează clor în sus, prin minereu, pentru a reacționa cu Fe prezent. Un gaz neutru este trecut prin partea de jos a coloanei, pentru a îndepărta excesul de clor și vaporii de clorură de Fe. Minereul trebuie să fie lipsit de agenți reducători. Tot timpul trebuie să fie prezent suficient oxigen, pentru a preîntîmpina clorurarea Ti [39].

— S-a studiat clorurarea la 600—950°C a unor probe de minereu titanifer cu 57,40—64,13% TiO_2, 31,33—20,26% Fe_2O_3 și 1,8—4,0% FeO. Clorurarea ilmenitului cu clor, fără agent de reducere, duce la extragerea selectivă a $FeCl_3$ anhidră și la TiO_2 pur [40].

— Studiind clorurarea TiO_2, Fe_2O_3 și a amestecurilor lor, cercetători din R.A.E. [41] ajung la concluzia că TiO_2 prezintă o tendință foarte mică de a fi clorurat direct cu clor, dar este convertit apreciabil în prezență de C. Clorurarea maximă a 38% din TiO_2 se realizează după 5—7 ore de clorurare la 800°C, în amestecuri conținînd 0,3 g C/g TiO_2 și un debit de clor de 1 l/g TiO_2/h. Rolul carbonului implică reducerea parțială a TiO_2, asociată cu formarea de $COCl_2$, precum și adsorbția superficială a clorului, ducînd la activarea procesului. Fe_2O_3 este clorurat direct, într-o măsură considerabilă, în funcție de temperatură și de debitul de clor. Conversia a 97% din Fe_2O_3 are loc după 3 ore de clorurare la 900°C, cu un debit de clor de 1 l/g Fe_2O_3/h. Prezența carbonului accelerează considerabil procesul. Conversia optimă se obține cu amestecuri conținînd cel puțin 0,24 g C/g Fe_2O_3, cînd se clorurează circa 96% Fe_2O_3, față de 28% în absență de carbon.

— Dintr-un alt studiu al autorilor menționați [42] se desprind, printre altele, următoarele:

Efectuînd clorurări la un debit de 0,6 l/h pe două tipuri de minereuri ilmenitice egiptene (cu 38,2 respectiv 39,0% Fe total, 41,2, respectiv 45,7% TiO_2 și 3,1, respectiv 13% SiO_2) măcinate pînă la o finețe de 0,1 mm, după 7 ore, la 1 000°C, se îndepărtează practic tot Fe și abia 0,9, respectiv 0,6% din toți ceilalți componenți.

Pentru a se îndepărta 93, respectiv 88,5% din Fe printr-o clorurare de o oră la 700°C, trebuie să se adauge 0,1 g C la 1 g minereu, dar în același timp se pierd și 20,1, respectiv 22,9% din ceilalți componenți. Mărind adaosul de carbon la 0,25 g/g minereu, se elimină 97, respectiv 88,5% din Fe, dar în schimb, 23,8, respectiv 24,0% și din ceilalți componenți.

Pentru a se menține pierderile de alți componenți la numai 14,4, respectiv 13,4%, la clorurarea unor amestecuri cu 0,1 g C/g minereu, temperatura de lucru trebuie să fie de 450°C, iar durata de clorurare de 3 ore; în felul acesta se volatilizează abia 35,8, respectiv 58,9% din Fe; dacă se dorește să se mărească gradul de îndepărtare a Fe la 94,8, respectiv 93,0%, trebuie să se clorureze la 700°C, timp de 7 ore, dar în acest fel pierderea de alți componenți este de 23,9, respectiv 25,3%.

Clorurînd minereuri cu 0,25 g C/g minereu, la debite de clor de 0,3 l/g minereu/h, la 800°C, timp de 7 ore, se îndepărtează 95,3, respectiv 95,8% Fe și 46,8, respectiv 47,4% din ceilalți componenți; dacă debitul de clor se mărește la 0,6 l/g minereu/h, pierderile corespunzătoare sînt de 100, respectiv 96,9% pentru Fe și 44,5, respectiv 47,4% pentru ceilalți componenți.

În cazul clorurării cu un amestec de CO + Cl_2 în raportul de 2:1 p. în volum, la un debit de 1,8 l/g minereu/h, la 800°C, în 7 ore se elimină 97,9, respectiv 97,4% din Fe și 45,5, respectiv 40,2% din ceilalți componenți.

— S-a obținut TiO_2 apt pentru a fi utilizat ca pigment din minereuri ilmenitice, în pat fluidizat, prin tratare cu amestecuri de CO + Cl_2, la 1 000—1 050°C și separare magnetică a fracțiunilor conținînd Fe și Ti formate. Astfel, un amestec de 2,62 moli Cl_2/h și 4,03 moli CO/h s-a introdus într-un reactor cu strat fluidizat, format din 462 g ilmenit și 530 g material reciclat/h, rezultînd un produs nemagnetic cu 95% TiO_2, sub 0,5% Fe_2O_3 și sub 0,1% MgO, precum și $FeCl_3$ și $FeCl_2$ în stare gazoasă, cu randamente de 90, respectiv 10% raportat la clor. Pierderile de $TiCl_4$ au fost de numai 5% [43].

— Ideea anterioară este reluată de același autor, și în alte brevete [44, 45], cu rezultate similare.

— S-a obținut TiO_2 din minereuri titanifere, clorurînd cu clor gazos, la 800—1 000°C, în prezență de cocs sau CO. O parte din gazele rezultate din reacție, conținînd $FeCl_3$, CO, CO_2 și N_2 sînt răcite sub 300°C, pentru a se obține $FeCl_3$, care se oxidează apoi la 700—900°C cu restul gazelor și un gaz conținînd oxigen, în vederea recuperării clorului [46].

— Un amestec de ilmenit și cocs de petrol s-a expus în strat fluidizat acțiunii unui amestec de clor + aer, la 1000°C, temperatura reglîndu-se prin adaosuri periodice de O_2 sau N_2. După terminarea formării de $FeCl_2$, indicată prin apariția unor cantități mari de vapori de $TiCl_4$, produsul s-a răcit în prezență de propan. După îndepărtarea cărbunelui neconvertit și separare magnetică, a rezultat un produs cu 96,5% TiO_2 [47].

Procedeul Mitsubishi [48] obține rutil din ilmenit. După o treaptă de preoxidare, ilmenitul se tratează cu Cl_2 și cocs, într-un cuptor cu pat fluidizat, în care FeO este convertit în $FeCl_3$, care se îndepărtează sub formă de vapori. Produsul rezultat în urma reacției minereului conține peste 95% TiO_2. Gazele evacuate din cuptorul de clorurare, conținînd $FeCl_3$, vapori și CO_2, se oxidează cu oxigen. Amestecul gazos de Cl_2 și CO_2, care părăsește faza de oxidare la 650°C, se purifică, în vederea îndepărtării particulelor de Fe_2O_3 și a vaporilor de $FeCl_3$, într-un ciclon, ce funcționează la temperaturi ridicate, răcitor tubular, spălător Venturi, precipitator electrostatic și turn de uscare cu H_2SO_4. Pentru a separa Cl_2 de ceilalți componenți gazoși, gazele se comprimă și se răcesc, pentru lichefierea clorului; CO_2 dizolvat în Cl_2 lichid se îndepărtează prin distilare și condensare parțială. Clorul recuperat (90%) se recirculă la cuptorul de clorurare.

— La baza procedeelor de clorurare selectivă cu clor și cărbune au stat cercetările privind interacțiunea dintre clor și cărbune, cloruri și cărbune, oxizi supuși clorurării și gazele reactante, oxizi și cărbune [49].

Pe de altă parte prin calcule termodinamice s-a stabilit ordinea afinităților de formare a clorurilor metalice din care reiese că clorurile de Si, Al și Ti (în această succesiune) pot clorura Fe_2O_3, ele transformîndu-se în oxizii respectivi [50]. Aceasta a stat la baza unui procedeu industrial propus pentru obținerea TiO_2 prin clorurarea ilmenitului cu $TiCl_4$ [51 și 52].

Îndepărtarea Fe sub formă volatilă se poate realiza și ca alte halogenuri decît clorura.

— Ilmenit din India, conținînd 56% TiO_2 și 43% FeO (parțial sub formă de Fe_2O_3), s-a amestecat cu 1% cocs pulbere. Amestecul s-a alimentat continuu sau discontinuu într-un cuptor rotativ sau vertical. La 800—900°C s-a adăugat un amestec gazos din 0,8 părți în volum Br_2 și 10 părți N_2 singur sau în amestec cu CO_2. S-a format $FeBr_3$ (17 părți), care a ieșit din cuptor odată cu gazele fierbinți evacuate. Aceste gaze au fost răcite cu apă sau aer, și apoi trecute într-un ciclon, unde $FeBr_3$ s-a separat ca o pulbere, iar N_2 și excesul de Br_2 s-au recirculat în proces. Reziduul consta din 4,6 p gr. TiO_2 sub forma unui concentrat comercial conținînd 96—97% TiO_2. Din $FeBr_3$ s-a recuperat bromul și s-a recirculat în proces [53]. Un procedeu similar folosește HBr (în loc de Br_2) [54].

S-a propus, de asemenea, îndepărtarea Fe sub formă volatilă, ca $Fe(CO)_5$. Ilmenit, redus cu hidrogen la 800°C sau cocs la 1 100°C, s-a tratat cu CO în prezență de polisulfură de amoniu, timp de 204 ore, la 110—150°C și 60—100 atm. A rezultat $Fe(CO)_5$ volatil și rutil [55].

Procedeele combinate de îndepărtare a Fe

Obținerea rutilului sintetic prin volatilizarea Fe și prin solubilizarea sa constituie principiul procedeelor combinate. Astfel, Fe_2O_3 din minereul titanifer s-a redus cu cocs sau hidrogen, la o formă ușor leșiabilă cu un acid diluat, reziduul s-a supus clorurării în prezență de cocs, în condiții în care Fe rămas și celelalte impurități clorurabile au fost transformate în cloruri volatile, fără clorurarea TiO_2. A rezultat un produs cu 97% TiO_2 [56].

Situația pe plan mondial a fabricării rutilului sintetic

Față de multitudinea procedeelor propuse în literatură pentru fabricarea rutilului sintetic, informațiile privind realizarea unor unități industriale de obținere a acestui produs sînt foarte modeste.

În tabelul 1 este prezentată situația producției rutilului sintetic.

Concluzii

Importanța tehnico-economică a compușilor de Ti, în general, și a TiO_2, în special, este incontestabilă. Problema

Tabelul 1

SITUAȚIA PRODUCȚIEI DE RUTIL SINTETIC PE PLAN MONDIAL [57—60]

Țara	Firma	Procedeul	Capacitate, t/an 1973	Observații
Japonia	Ishibara Sangyo Kaisha	leșiere	44 000	
	Mitsubishi Metal Mining	leșiere cu H_2SO_4		Semnalat ca proiect
Australia	Rutil and Zircon Mines Ltd.	leșiere cu H_2SO_4	200 000	
	Western Titanium	leșiere cu HCl	100 000	Idem
Anglia	—		100 000	Idem
India	Dhrangadha Chemical Works	leșiere cu H_2SO_4	25 000	
Noua Zeelandă	—			Idem
S.U.A.	Benelite Corp. of America	leșiere cu HCl	100 000	Idem
S.U.A.	Sherwin —Williams			Semnalat ca proiect: 50 000 t/an 1974

fabricării rutilului sintetic a apărut ca o consecință a faptului că, pe de o parte, procedeul de obținere a TiO_2 prin intermediul $TiCl_4$ câștigă teren, iar pe de altă parte, rezervele naturale de rutil sînt pe cale de epuizare. Totuși, rutilul sintetic, ca produs comercial, nu este încă consacrat; motivul rezidă în dificultățile tehnice și economice legate de fabricarea lui. Nu lipsesc nici încercările de a se extrage Ti ca $TiCl_4$ direct din minereuri bogate în Fe [61].

Trecerea în revistă a metodelor de obținere a rutilului sintetic expusă în prezentul articol nu are pretenția de a fi completă, avînd doar scopul de a ilustra complexitatea posibilităților. Din confruntarea acestor metode propuse (în cea mai mare parte sub formă de brevete) cu cele transpuse în practica industrială, reiese că marea industrie este departe de a fi decisă în privința optării categorice pentru vreunul dintre procedeele de fabricare a rutilului sintetic. Datele de care se dispune ne sugerează că, deși puținele instalații existente fabrică rutil sintetic prin metodele cu leșiere, calea clorurării selective nu a fost nici ea abandonată. Preferarea unuia sau a altuia dintre procedee depinde, bineînțeles, de materia primă prelucrată și de condițiile tehnico-economice locale.

Bibliografie

1. * * * Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, **17**, 1966, p. 418.
2. Oster, F., Brevet francez 1566670 (după Chem. Abstr. **72**, nr. 6, din 9 febr., 1972, 22982 k).
3. Achim Kulling, Opladen și Helmut Steinhausen Brevet S.U.A., 3 518 054, 1970.
4. Yamamura Toshio, Omote Yuichi, Sato Shiro, Hyama Tomochiko Brevet R.F.G. 1947122 (după C.A. **73**, nr. 4, din 27 iul., 1970, 16901 n).
5. Busev, A. I., Byzova, E. P., Kharlamov, I. P., Brevet U.R.S.S. 399 459 (după C.A. **81**, nr. 10, din 9 sept. 1974, 51788 t).
6. Aramendia, Mauro, M., Armant David, L., Brevet S.U.A. 3 457 037 (după C.A., 71, nr. 14, din 6 oct. 1969, 62652 p)
7. Michels, R., Reh Lothar, Esch Udo, Heitman, Gunter, Rausch Hans. Brevet englez 1 160 667 (după C.A. **71**, nr. 18, din 3 nov. 1969. 83103 r).
8. Michal, E., J., Nilsen, Achald, E., Brevet francez 1540899 (după C.A. **71**, nr. 24, din 15 dec. 1969, 114752 t)
9. Yoshikawa Shazoburo, Sasaki Sadayuki, Tiraya Shigeo. Hokkaido Ritsu, Kogyo Shikerjo Hokaku 1966—1967 (pub. 1969) 60—64 (după C.A. **72**, nr. 12, din 23 mart. 1970, 57250 g)
10. Houchard Andrew, P., Brevet S.U.A. 3529933 (după C.A. **73**, nr. 22, din 30 noiemb. 1970, 111446 b)
11. Croft, R. C., Trans. Soc. Mining Eng. AIME 1971, 250 (3) 250—7 (după C.A. **75**, nr. 22, din 29 noiemb. 1971, 131988 z).
12. Henkel Hanno, Zirngibl Hans, Radenrachus Jakob : Brevet R.F.G. 2 024 907 (după C.A. **76**, nr. 12, din 20 mart. 1972, 61437 p).
13. Bode, H., Bellefontaine, A., Kienest, G. Brevet R.S.A. 70 70,971 (după C.A. **76**, nr. 26, din 26 iun. 1972, 155722 e).
14. Hejt, V., Dadak, V. Brevet C.S.S.R. 141863 (după C.A. **77**, nr. 6, din 7 aug. 1972, 37144 r).
15. Frank, Williams., Whitehead, Ronald, Jack., Marshall, Jefferson, Alan, Conners., Gozden, Derekv. Brevet R.F.G. 2 038 191 (după C.A. **74**, nr. 16, din 19 april. 1971, 77906 k).
16. Whiteheas, Jack; Salt, Frederick; Alan, Conners, Gozden, Derekv. Brevet R.F.G. 2 038 246 (după C.A., **74**, nr. 16, din 19 april. 1971, 77907 m).
17. Soverini, Arrigo; Sironi, Giuseppe; Arezzi, Raffaele. Brevet R.S.A. 71 03 018 (după C.A. 78, nr. 2, din 15 ian. 1973, 6065 g).
18. Kataoka, Syozo., Yamada, Shigeki. Chem. Eng. (n.Y.) 1973, 80(7), 92—3 (după C.A. **78**, nr. 22, din 4 iun. 1973, 138404 b).
19. Komarov. O. K.; Doronin, N. A. și Cistov, L. V.: Tvetnîe Metalli nr. 1, 1973, p. 49.
20. Lynd, Langtry Emmett; Moklebust, Olav: Brevet R.S.A. 71 07,051 (după C.A., **79**, nr. 6, din 13 aug. 1973, 33968 f).
21. Soverini, Arrigo,. Sironi, Giuseppe., Corbett Alberto, Brevet R.S.A. 72 02,621 (după C.A. **80**, nr. 6, din 11 febr 1974, 28930 d).
22. Sinha, H. N., Titanium Sci. Technol. Proc. Int. Conf. 2-nd 1972 (pub. 1973) 1, 233—45 (după C.A. **80**, nr. 10, din 11 mart. 1974, 49806 h).
23. Tittle, K. și Foley, E., Inst. Mining Met. Trans. Section C 82, 1973 sept. p. C 135—138.
24. Lailach, Günter, Bayer, Eckhard, Scharschmit, Jurgen și Winter, Gerhard. Brevet R.F.G. 2 234 843 (după C.A. **81**, nr. 6, din 12 aug. 1974, 27791 t).
25. Kino, Chikashi; Takabatake, Takashi; Okur Matauemon: Brevet Japonia 7339157 (după C.A. **81**, nr. 12, din 23 sept. 1974, 66963 v).
26. Bondarenko, B. I., Kiparisov, S. S., Khavskii, N. N., Yakubovich, I. I. Khim. Tekhnol. (Kiev) nr. 2, 1974, p. 25—7 (după C.A. **81**, nr. 20, din 18 noiemb. 1974, 123713 q).
27. Mackey, Thomas, S., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 13, nr. 1, 1974. p 9—18 (după C.A., **80**, nr. 16, din 22 april. 1974, 85932 e).
28. Ketteridge, I. B. și Wilmshurst, R. E.: Aust. J. Appl. Sci., 15, 1964, p. 90—105.
29. Gray, L. E., Reid, A. F., Inst. Mining Met., Trans., Sect. C 83 1974, (martie), p. C 39—C 46 (după C.A. nr. **20**, din 18 noiemb. 1974, 123711 n).
30. Hussein, Kamal M. și El-Tawil, S. Z., Erzmetall **XVII**, nr. 4, 1964, p. 192—198.
31. Akimoto, S.,. Nagata, T. și Katshura, T., Nature nr. 4549 din 5 ianuarie 1957, p. 37—38.
32. Delimarskii, Iu., K., Cernov, R. V., Noga, P. V. Brevet U.R.S.S. 251559 (după C.A. **72**, nr. 8, din 23 febr. 1970, 33811 e).
33. Saffiulin, N. Sh. și Beliaev, E. K., Khim. Prom. Ukr. nr. 4, 1967, p. 6—8 (după C.A. **68**, nr. 3, din 5 febr. 1968, 23182 d).
34. Batighin, V. G., Brevet U.R.S.S. 192189 (după C.A., **68**, nr. 10, din 13 mai 1968, 88653 c).
35. Fotiev, A. A., Volkov, V. I., Tr. Inst. Him. Akad. Nauk. SSSR, Ural Filial, 1967 nr. 14, 87—95 (după C.A. **69**, nr. 8 din 14 oct. 1968, 60365 g).
36. Jain, S. K., Prasad, P. M., Jena Prafulla K., Met. Trans. vol. 1 iun. 1970, 1527—30.
37. Hiester, Nevin K., Brevet S.U.A. 3560153.
38. Hiester, N. K., Liston, E. M., Goerz, D., Light Metals, Proc. 103-rd AIME Annu. Meet. 1974 (pub. 1974) nr. 2, p. 401—24 (după C.A. **81**, nr. 20, din 18 noiemb. 1974, 123718 v).
39. Wilcox, Barnard O., Brevet S.U.A. 3159454.
40. Ivașencev, Ia. I. și Maximenco, V. I., Tr. Sib. Technol. Inst. Sb. 38, 1966, p. 94—101 (după C.A. **67**, nr. 2, din 10 iul. 1967, 5115 j).
41. Khairy, E. M., Hussein, M. K. și Saba, A. E., J. Chem. E.A.R. 10(1), 83—96 (1967) (după C.A. **68**, nr. 2, din 22 ian. 1968, 14559 e).
42. Hussein, M. K. și Saba, A. E., Neue Hütte, **11**, nr. 5, mai 1966, p. 267.
43. Dunn, Wendell, E. Jr., Brevet R.F.G. 2103478 (după C.A. **75**, nr. 14, din 4 oct. 1971, 80659 r).
44. Dunn, Wendell, E. Jr., Brevet R.F.G. 2111909 (după C.A. **75**, nr. 26,din 27 dec. 1971, 153437 w).
45. Dunn, Wendell, E. Jr., Brevet S.U.A. 3699206.
46. Fukishima, Seitaro. Brevet japonez 7232805 (după C.A. **79** nr. 4, din 30 iul. 1973, 21142 u).
47. Dunn, Wendell, E. Jr. Brevet R.F.G. 2220880 (după C.A., 79, nr. 8, din 27 aug. 1973, 44679 p).
48. Fukishima, S., Sugawara, Y., Light Metals, Proc. 103-rd AIME Annu Meet. (pub. 1974), 2, 1974, p. 443—66 (după C.A. **81**, nr. 20, din 18 noiemb. 1974, 123720 q).
49. Vasiutinskii, N. A., Sb. Tr. Vses. Nauci-Isled. Proiekt. Inst. Titana nr. 4, 1970, p. 64—72.
50. Othmer, Donald F. și Nowak, Rudolf: AIChE J. **18**, nr. 1, ian. 1972, p. 217—220.
51. Othmer, D. F. și Nowak, R., Chem. Eng. Progress **69**, nr. 6, iun. 1973, p. 113—114.
52. Nowak, R. și Schuster, Wilhelm Brevet S.U.A. 3244509.
53. * * * Dead Sea Works Limited (Israel). Brevet britanic 1104780.
54. * * * Dead Sea Works Limited (Beer-Sheba — Israel): Brevet R.F.G. 2030398.
55. Cochran, Andrew A., Starliper, Aaron, G. Brevet S.U.A. 3767378. (după C.A. **80**, nr. 20, din 20 mai 1974, 111152 x).
56. Norton, W. H. și Norton, F. R. W., Brevet S.U.A. 3627508.
57. * * * Chem. Eng. 5 oct. 1970, p. 48—49.
58. * * * Chem. Eng. 13, noiemb. 1972, p. 5.
59. * * * Rev. Chim., 23, nr. 9, sept. 1972, p. 573.
60. * * * Chemical Engineering, 18 mai 1970, nr. 11, p. 76.
61. Glaeser, Hans, H. Brevet R.F.G. 2352428 (după C.A. **81**, nr. 26, din 30 dec. 1974, 172436 k).

* * *

VIOLETA ALEVRA
MARIA FLOAREA
VERONICA BĂDULESCU

Influența proprietăților fizico-structurale ale aluminei asupra activității catalitice a catalizatorilor $Pd-Al_2O_3$ și $Pt-Al_2O_3$ în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului. I

D.C 542.941.8:547.592.1

The authors present a qualitative study concerning the influence of the physical and chemical nature of the support on the catalytical activity of the $Pt-Al_2O_3$ and $Pd-Al_2O_3$ systems in the dehydrogenation reaction of cyclohexane to benzene by using the microcatalytic test method in pulse system. The results obtained in the reaction are discussed.

Catalizatorii de tip metal dispersat pe un suport oxidic sînt utilizați în numeroase procese industriale [1—3]. La prepararea acestora, mai ales în cazul metalelor rare, principala problemă care se pune este obținerea unei eficiențe catalitice maxime a unității de greutate de metal suportat, adică asigurarea unei dispersii cît mai înalte a fazei metalice pe suportul ales.

După B o u d a r t [4], la o dispersie maximă a metalului corespunde o activitate catalitică maximă, dar numai pentru așa-numitele reacții „facile" sau „nondemanding", printre care și unele reacții de dehidrogenare și hidrogenare.

În principiu, proprietățile fizico-chimice și catalitice ale unui sistem metal-suport cu o compoziție chimică definită sînt condiționate de doi factori:

— natura fizică a suportului (și natura lui chimică dacă și suportul participă la reacție sau interacționează cu faza metalică);

— metoda de depunere a fazei metalice pe suport.

În această lucrare autorii au studiat influența proprietăților fizico-structurale ale oxidului activ de aluminiu asupra activității catalitice a sistemului Pt și Pd depuse pe oxid de aluminiu, în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului la benzen.

Pentru a se face sesizabilă influența naturii fizico-chimice a unui suport asupra caracteristicilor fazei metalice dispersate, în special în cazul aluminei-suport, între varietățile căreia există deosebiri cristalografice extrem de greu de pus în evidență [5], s-au ales trei tipuri de alumină bine caracterizate din punct de vedere fizico-chimic.

Proprietățile precursorilor aluminelor-suport folosite sînt prezentate în tabelul 1.

Concluziile privind structura hidroxizilor și a oxizilor obținuți prin descompunerea termică a acestora s-au tras pe baza interpretării spectrelor de difracție de raze X, a datelor de analiză termică diferențială și în I.R., între care a existat o bună concordanță [6, 7].

La prepararea catalizatorilor s-a folosit aceeași metodă de impregnare atît pentru catalizatorii de Pt, cît și pentru cei de Pd, utilizîndu-se concentrații relativ mici de metal, 0,2% Pd și 0,37% Pt (adică concentrații echivalente de metal).

Alegerea concentrației metalului a fost impusă atît de rezultatele unui studiu preliminar, care a arătat că la concentrații de 0,7—1,2% Pd sau Pt, conversiile, în domeniul de temperatură ales (305—360°C), sînt prea mari, iar diferențele dintre catalizatorii de același tip sînt greu de sesizat, cît și de intenția de a compara activitatea catalizatorilor preparați cu cea a unui catalizator industrial de $Pt—Al_2O_3$ (Sinclair Baker RD 150) folosit ca etalon de comparație (notat în text: Pt—E).

S-a emis ipoteza că diferențele structurale și texturale dintre aluminele-suport alese vor duce la deosebiri în privința activității între catalizatorii respectivi, metal — alumină.

Cauza principală a acestor deosebiri constă, după părerea autorilor, în faptul că suporți diferiți asigură o dispersie diferită a metalului depus. În această lucrare aprecierea gradului de dispersie a metalului se va face numai calitativ.

Comparația cu un catalizator de $Pt—Al_2O_3$ de înaltă dispersie, cum este catalizatorul $Pt—Al_2O_3—$ —SB—RD—150— (Pt—E), cu dimensiunea cristalelor de Pt sub 40Å, va da indicații calitative asupra dispersiei în catalizatorii de Pt și Pd preparați de autori. Între activitățile specifice ale Pt și Pd, în diferite reacții, există deosebiri importante de pînă la un ordin de mărime. Deci, cu cît diferența între activitatea catalizatorilor Pt—E și $Pd—Al_2O_3$ va fi mai mică, cu atît catalizatorii preparați de autori vor avea dispersia Pd mai apropiată de cea a Pt din catalizatorul-etalon.

În cazul catalizatorului de Pt, o activitate catalitică apropiată de cea a catalizatorului-etalon va permite să se aprecieze un grad de dispersie apropiat.

Partea experimentală

Aluminele-suport au fost preparate prin metode adecvate de precipitare și hidroliză [6, 7], astfel încît să rezulte hidroxizi diferiți din punct de vedere structural (tabelul 1).

Tabelul 1

Catalizator *Me* ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ at.g)	Me % gr,	Metoda de obținere a aluminei-suport	Structura cristalină a suportului		Proprietăți texturale				Aciditate, meq/g
			hidroxid	oxid	S m²	$r < 75$ Å V_{micro}	$r > 75$ Å V_{macro}	V_{total}	
$Pd-Al_2O_3-1$	0,20	precipitare din azotat de Al	Bayerit	η	320	0,18	0,50	0,68	0,27
$Pd-Al_2O_3-2$	0,22	hidroliză izopropilat de Al	Böhmit (microcrist.)	γ	350	0,36	0,04	0,40	0,42
$Pd-Al_2O_3-3$	0,21	precipitare din clorură de Al	amestec*: By 60% Nd 20% ps. Bö 20%	η	330	0,28	0,15	0,43	0,45
$Pt-Al_2O_3-1$	0,37	precipitare din azotat de Al	Baierit	η	325	0,18	0,48	0,66	0,28
$Pt-Al_2O_3-E$	0,36	catalizator industrial	—	η	350	0,24	0,18	0,42	0,32

* By — baierit; Nd — nordstrandit; ps. Bö — pseudoböhmit

Hidroxizii de aluminiu obținuți s-au uscat la 120°C și apoi s-au calcinat, în aer, la 500°C.

Pentru prepararea catalizatorilor s-a folosit alumină cu granulația de 0,16—0,20 mm, care a fost apoi impregnată cu o soluție apoasă diluată de $PdCl_2$ și acid hexacloroplatinic (s-a urmărit să se obțină catalizatori de $Pd-Al_2O_3$

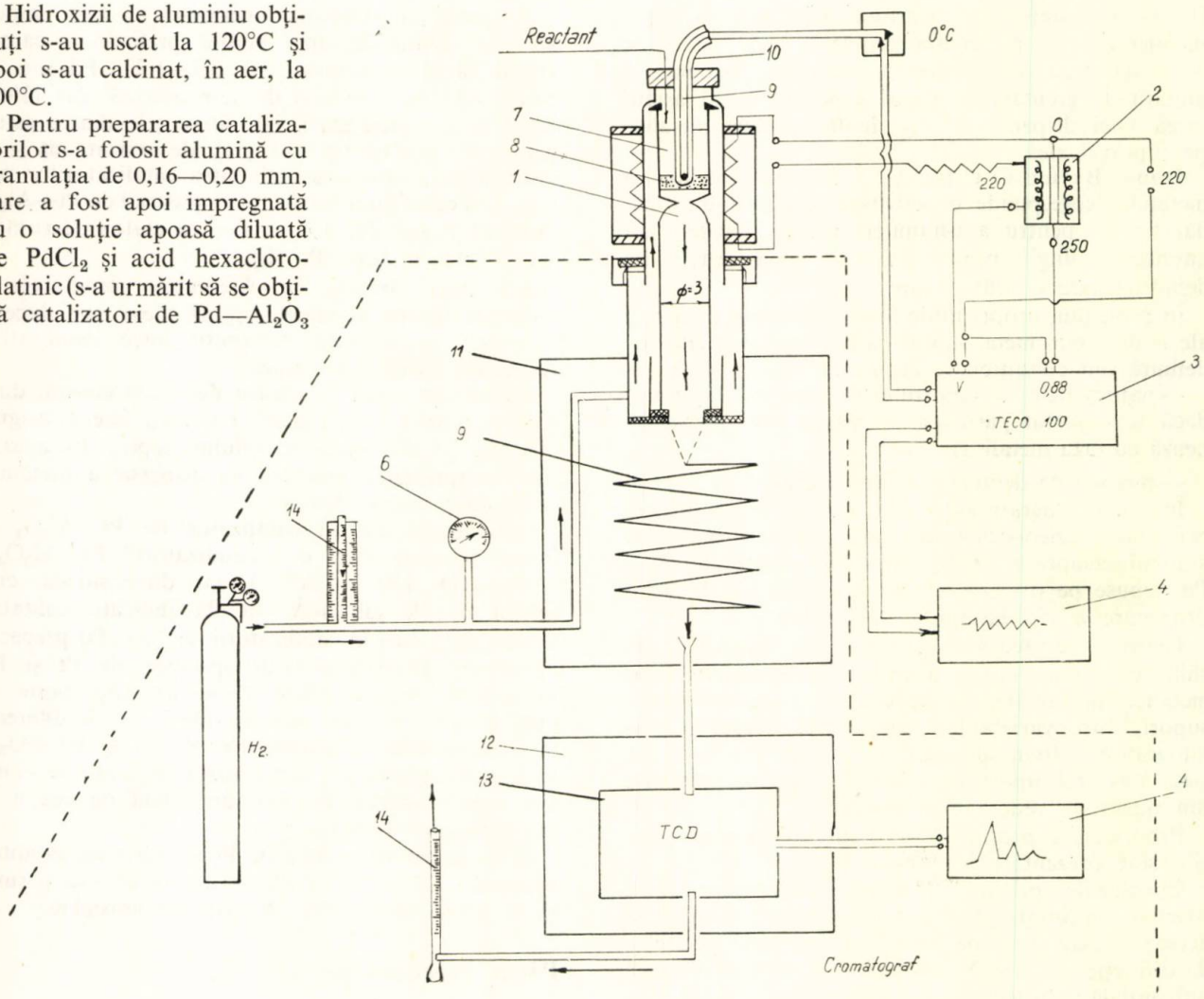


Fig. 1. Instalație pentru determinarea activității catalitice:
1 — microreactor; *2* — autotransformator; *3* — TECO 100 — aparat pentru măsurat și stabilizat temperatura; *4* — înregistrator; *5* — coloană cromatografică; *6* — manometru; *7* — vată de sticlă; *8* — catalizator; *9* — termocuplu; *10* — teaca termocuplului; *11* — cuptorul coloanei; *12* — cuptorul detectorului; *13* — celulă de conductivitate termică — detector; *14* — debitmetre.

cu o concentrație în Pd echivalentă cu cea a Pt din catalizatorul-etalon). Au urmat uscarea la 120°C și calcinarea în aer la 500°C, timp de 3 ore, apoi reducerea cu hidrogen la 460°C, timp de 3 ore, înainte de a fi folosiți în reacție.

Proprietățile fizico-chimice ale catalizatorilor sînt prezentate în tabelul 1.

Aciditatea de suprafață a aluminei s-a determinat prin metoda adsorbției *n*-butilaminei în benzen, pe probe vidate introduse în benzen, în prezența indicatorului *p*-dimetilaminoazobenzen.

Activitatea catalitică s-a determinat într-o instalație (fig. 1) formată dintr-un microreactor pentru reacții în puls, cuplat la cromatograful Jeol-810, care a asigurat atît condițiile de lucru, debit, presiunea H_2, constante, cît și condițiile de analiză al produșilor de reacție (ciclohexan, benzen).

Microreactorul construit special pentru reacții în puls este format dintr-un tub de sticlă pirex cu ∅ int. = 3 mm, în care se așază catalizatorul între două straturi de fibre de sticlă, care asigură preîncălzirea și evaporarea reactantului. Acest tub se introduce într-un alt tub de sticlă pirex cu diametrul de 7 mm, pe care este înfășurată o bandă de cantal, acesta fiind cuptorul microreactorului. Un capăt este etanșat cu un dop de cauciuc siliconic, prin care pătrunde teaca termocuplului și prin care se injectează și reactant. Celălalt capăt este prevăzut cu o trecere de metal filetată, care se înșurubează în capătul injectorului cromatografului. Cuptorul este introdus într-un tub de sticlă mai larg (∅ = 35 mm), care servește drept manta de protecție.

Instalația electrică de încălzire a microreactorului, a cărei schemă este dată în figura 1, conține ca element principal aparatul TECO-100, pentru măsurarea și stabilizarea temperaturii folosindu-se un singur termocuplu cromel-alumel (prototip ALAPG 01, construit la IFA) în manta de oțel inoxidabil, cu diametrul exterior de 0,8 mm, al cărui cap-sudură se află chiar în stratul de catalizator. Variațiile de temperatură ale stratului de catalizator, înregistrate automat, sînt de max. ± 0,6°C, în domeniul 305—360°C.

Pentru experiențe s-au folosit probe de 10 mg catalizator cu concentrația echivalentă de metal 1,93 atom g · 10^{-3} și cu 0,5—5 · 10^{-3} cm³ reactant.

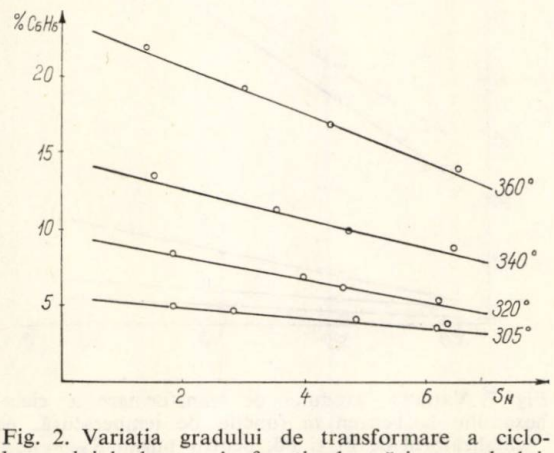


Fig. 2. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de mărimea pulsului, pe catalizatorul de Pd-1, la diferite temperaturi.

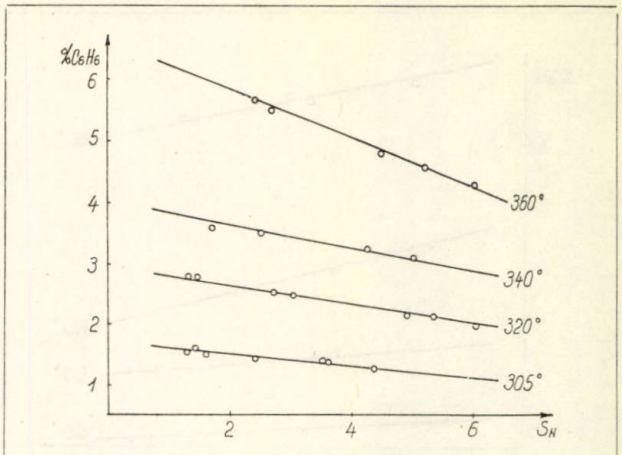


Fig. 3. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de mărimea pulsului, pe catalizatorul de Pd-2, la diferite temperaturi.

S-a urmărit activitatea catalitică a catalizatorilor preparați în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului la benzen, lucrînd în mediu de hidrogen la presiunea de 1,35—1,37 at și la temperaturi cuprinse între 305 și 360°C.

Scopul determinării activității catalitice în sistem de puls a fost acela de a se măsura activitatea catalitică inițială (la „timp zero"), precum și de a se obține un mijloc rapid de caracterizare a diferitelor șarje de catalizatori și suporți în cursul studiilor preparative de laborator cînd, după cum se știe, trebuie utilizate cantități foarte mici de catalizatori.

Interpretarea rezultatelor

În figurile 2—7 s-a reprezentat grafic variația activității catalitice a sistemelor Pd—Al_2O_3 și Pt—Al_2O_3 în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului la benzen, în funcție de mărimea pulsului de reactant (notat cu S_N de la 1—10, ceea ce corespunde de la 0,5 la 5 · 10^{-3} cm³ reactant) și de temperatură, în intervalul 305—360°C.

Se observă că gradul de transformare (notat în % benzen rezultat pe 10 mg catalizator) a ciclohexanului la benzen variază în limite foarte largi, în funcție de natura metalului din catalizator (Pt sau Pd) și de condițiile de reacție.

Din figurile 2—6, se observă că pentru fiecare temperatură de lucru gradul de transformare a ciclohexanului scade cu creșterea mărimii pulsului, scăderea fiind neglijabilă la temperaturi mai scăzute, la care și conversia este mică.

Se menționează că ordinea modificării mărimii pulsului nu influențează rezultatul reacției, ceea ce dovedește că reactantul și produsul de reacție se desorb cantitativ.

Pentru a verifica faptul că desorbția este cantitativă, cît și pentru a ne asigura că nu există reacții secundare, impurități în sistem sau erori de manipulare, s-a mărit sensibilitatea detectorului cromatografului pe toată perioada anterioară apariției ciclohexanului și benzenului pe cromatogramă, cît și timp de 30 min după reacție, cînd s-a mărit și temperatura stratului de catalizator pînă la 460°C. Nu s-au înregistrat nici urme de substanțe desorbite sau de produși ai unor eventuale reacții secundare sau impurități.

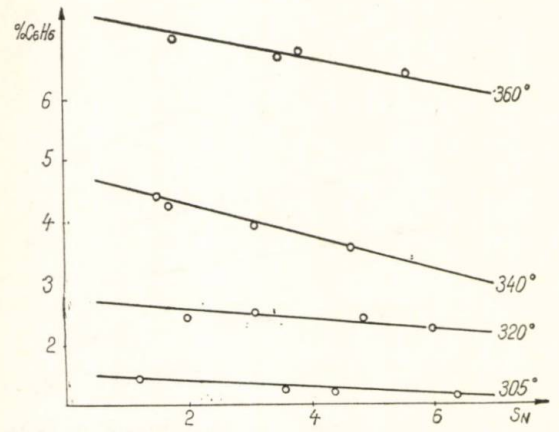


Fig. 4. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de mărimea pulsului, pe catalizator de Pd-3, la diferite temperaturi.

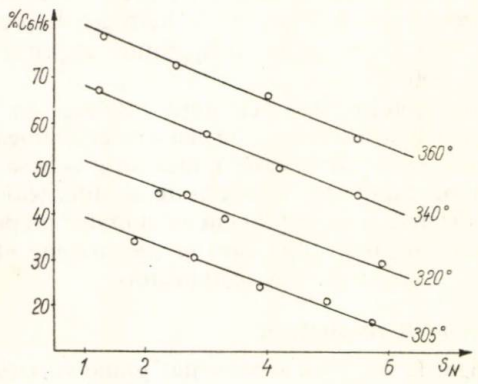


Fig. 5. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de mărimea pulsului, pe catalizatorul de Pt-E, la diferite temperaturi.

Din aceleași grafice se constată că, pentru oricare valoare a mărimii pulsului, gradul de transformare variază puternic cu creșterea temperaturii de reacție.

În ceea ce privește dependența activității catalitice de natura catalizatorului, din figura 7 se pot observa foarte ușor deosebirile de activitate între catalizatorii de Pt și Pd în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului, în domeniul de temperatură studiat.

Deosebirile sînt mai accentuate, mai ales, la temperaturi mai ridicate. După cum se vede, la temperatura de 360°C, la care conversia este maximă pentru toți catalizatorii studiați, și la $S_N = 6$, catalizatorul cel mai activ de Pd—Al_2O_3 (Pd-1) are o activitate catalitică de peste 4 ori mai mică decît catalizatorul de Pt—Al_2O_3. În cadrul aceluiași sistem Pd—Al_2O_3, se remarcă deosebiri de activitate catalitică între catalizatorii preparați cu alumine-suport deosebite (fig. 7). Astfel, catalizatorul Pd-1 preparat cu suportul η-Al_2O_3 provenit din baierit pur (tabelul 1), bine cristalizat, este cel mai activ.

Întrucît, în reacția de dehidrogenare a ciclohexanului la benzen, numărul de molecule transformate în anumite condiții depinde numai de mărimea suprafeței fazei metalice (sau a numărului de atomi de metal expuși de suprafață), se presupune că suportul η-Al_2O_3 a asigurat dispersia cea mai bună a Pd, în timp ce suportul γ-Al_2O_3, provenit din böhmit microcristalin, a dat dispersia cea mai slabă (Pd-2), iar alumina de amestec o dispersie intermediară (Pd-3).

Pentru a se verifica presupunerea că natura fizică specifică a suportului, și nu alte cauze, a determinat dispersia cea mai bună a Pd, s-a preparat, prin aceeași metodă și la o concentrație echivalentă, un catalizator de Pt pe același suport provenit din baierit, anume η-Al_2O_3 — catalizatorul notat (Pt-1).

După cum se vede din figurile 5—6, s-a obținut un catalizator de Pt cu o activitate comparabilă cu cea a catalizatorului de referință (Pt-E).

În concluzie, natura suportului de Al_2O_3 influențează repartizarea fazei metalice, rezultînd cristalite de mărime diferită, pentru fiecare alumină. Cum suprafața specifică a suporților, ca și a catalizatorilor, este de același ordin de mărime (între suport și cata-

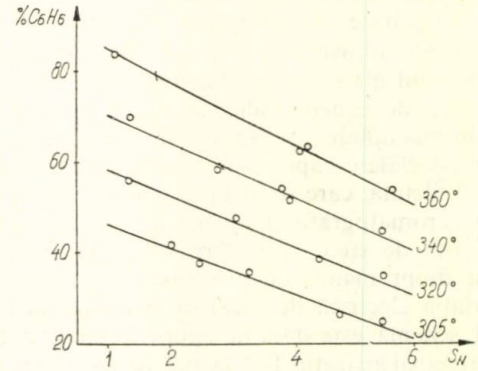


Fig. 6. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de mărimea pulsului, pe catalizatorul de Pt-1, la diferite temperaturi.

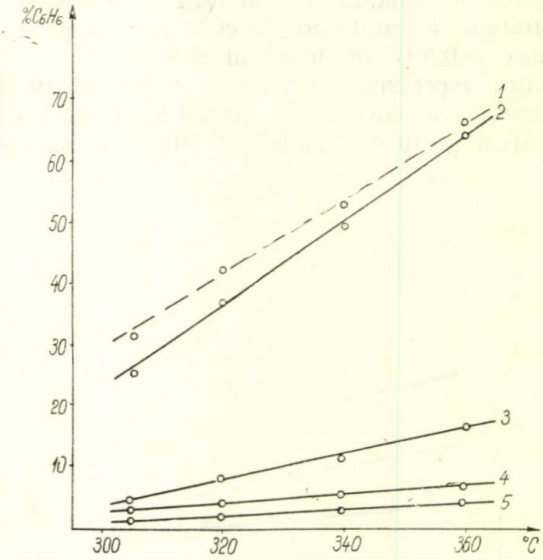


Fig. 7. Variația gradului de transformare a ciclohexanului la benzen în funcție de temperatură, pe catalizatorul de Pt și Pd, pentru pulsul $S_N = 4$:
1 — catalizator Pt-1; *2* — catalizator Pt-E; *3* — catalizator Pd-1; *4* — catalizator Pd-3; *5* — catalizator Pd-2.

lizator s-au obținut diferențe ale suprafeței specifice sub 10%) se conchide că factorul care modifică dispersia fazei metalice este porozitatea diferită.

Într-adevăr, la probele cu conținut preponderent de pori cu raza sub 75Å (catalizatorii Pd-2 și Pd-3) activitatea catalitică este inferioară celei a catalizatorului în care există o distribuție largă de pori. Probabil că în cursul impregnării, la probele preponderent microporoase, faza metalică se aglomerează la gura porilor, dînd cristalite mari. Se știe deja despre böhmit [2, 4] că formează prin descompunere termică o alumină cu o structură de micropori cu o formă dezavantajoasă pentru depunerea metalelor (pori călimară cu gît îngust), dar avantajoasă pentru alte procese.

Concluzii

Activitatea catalitică a sistemelor metal — suport (Pt, Pd—Al_2O_3) este puternic influențată de proprietățile fizico-structurale ale aluminei utilizate la prepararea lor.

Structura macroporoasă a aluminei-suport asigură o dispersie înaltă a fazei metalice și, deci, o activitate catalitică maximă.

Dintre aluminele studiate, η-Al_2O_3 provenită din baierit prezintă o structură optimă pentru realizarea unei bune dispersii a fazei metalice și, implicit, a unei activități catalitice maxime pentru reacția de dehidrogenare a ciclohexanului.

Aciditatea de suprafață a suportului se pare că nu influențează activitatea catalitică în această reacție.

Bibliografie

1. Balandin, A. A. și Brisov, I., I. J. obșcii himii 7, 1937, p. 18.
2. Rașeev, S. și Ionescu, C., Reformarea catalitică. Ed. tehnică, 1962, București.
3. Bond, G., C. Catalysis by Metals, Academic Pres. London and New-York, 1962, p. 407—435.
4. Boudart, M., Aldag, A., Benson, J., Dougarty, N A. și Harkins, C. G., J. Catalysis 6, 1966, p. 92.
5. Lippens, B. C. și Stegarda, Y. Y., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, cap. 4, New-York, 1970.
6. Alevra, V., Ciomîrtan, D. și Ionescu, M., Rev. Roumaine de Chimie, 17, nr. 7, 1970, p. 1 163.
7. Alevra, V., Ciomîrtan, D. și Ionescu M., Rev. Roumaine de Chimie, 17, nr. 8, 1970, p. 1 379.

* * *

A V-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată

Centrul de chimie fizică din cadrul Institutului Central de cercetări chimice organizează cea de-a V-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, la București, între 1 și 4 septembrie 1976.

Scopul conferinței este de a contribui la cunoașterea preocupărilor și rezultatelor obținute în cercetare de colectivele din diferite unități de cercetare, învățămînt superior și din producție.

Conferința va constitui prilejul unui larg schimb de experiență între participanți și va aduce o prețioasă contribuție la afirmarea și promovarea științei românești în sectoarele de activitate economică. Această manifestare va avea loc cu participarea oamenilor de știință străini.

Lucrările conferinței se vor desfășura în cadrul următoarelor secții:

1. Chimie cuantică; teoria legăturii chimice; structură moleculară; reactivitate.

2. Stări de agregare; fenomene de transport; coloizi; polimeri; cinetică chimică; foto-chimie și radiochimie.

3. Chemosorbție; cataliză omogenă și eterogenă; reacții catalitice.

4. Termodinamică chimică; termochimie; termodinamică statistică; termodinamica proceselor metalurgice; termodinamica proceselor ireversibile.

5. Electrochimie; soluții de electroliți; lichide ionice (săruri topite); procese de electrod; electrometalurgie; coroziune și protecția contra coroziunii.

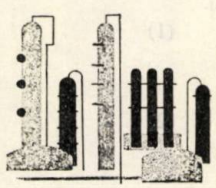
6. Inginerie chimică; transferul de masă și căldură; efectul fenomenelor de suprafață; cinetica proceselor unitare, modelarea, optimizarea și automatizarea proceselor în industria chimică.

7. Analiză fizico-chimică; automatizarea analizei și controlului fizico-chimic.

Timpul afectat unei comunicări este de 15 minute (prezentare și discuții). Nu sînt acceptate lucrări publicate sau referate. Participanții vor primi materialele conferinței, conținînd programul și rezumatele lucrărilor. Taxa de participare este de 75 lei și include materialele conferinței.

Limba oficială a conferinței este limba română. Participanții străini își vor susține lucrările într-una din limbile de circulație internațională.

Pentru a obține informații suplimentare privind condițiile de participare și detalii în legătură cu organizarea conferinței, vă rugăm să vă adresați Comitetului de organizare, Centrul de chimie fizică, str. Galați nr. 31, sector 2, București. Pentru telegrame folosiți: CHIMFIZ, București.



ION BALASANIAN
ION GRIGORIU

Stoichiometria procesului de separare prin absorbție a trioxidului de sulf. I

D.C.: 541.123: 66.074.378.3. 546.226

The elementary processes of mass transformation which have to be taken into consideration on drawing up the mass and thermal balances in the process of separation by absorption of sulphur trioxide with formation of sulphuric acid solutions are established.

On this basis, are established the stoichiometric relations for the mass and thermal balance, relations which take into consideration the contact model, the thermal regime and the magnitudes that are currently measured in the industrial installations. The magnitudes which are still to be measured for determining the balance equation system are established.

Gazele sulfuroase care părăsesc reactorul de contact conțin trioxidul de sulf format, bioxidul de sulf nereacționat și inerte (oxigenul și azotul). Separarea prin absorbție a trioxidului de sulf poate fi efectuată cu obținerea oleumului sau a soluțiilor apoase de acid sulfuric. Cele două procese de absorbție sînt diferite din punctul de vedere al mecanismului macrocinetic: procesul de absorbție cu formarea oleumului aparține procesului fizic tip dizolvare, iar procesul de absorbție cu formarea soluțiilor de acid sulfuric aparține procesului chimic tip dizolvare—reacție [1, 2].

Principalele probleme referitoare la întocmirea bilanțurilor în procesul tip dizolvare—reacție sînt expuse în [1—3], iar în [1, 4] se tratează aspecte ale stoichiometriei separării prin absorbție a trioxidului de sulf.

În cele ce urmează se stabilesc relațiile stoichiometrice de bilanț de masă și termic pentru procesul de separare prin absorbție cu formarea soluțiilor de acid sulfuric, luînd în considerație modelul de contact, regimul termic și mărimile care se măsoară în mod curent pe instalațiile industriale.

Contactul dintre fazele reactant se efectuează, în prezent, în toate instalațiile care folosesc separarea prin absorbție după modelul hidrodinamic al stratului cu umplutură, în regim adiabatic, folosind o densitate de stropire mare, în vederea evitării creșterii nedorite a concentrației și a temperaturii absorbantului [1, 2, 5].

1. Relații stoichiometrice de bilanț de masă

Ecuația caracteristică a procesului de absorbție cu formarea soluțiilor de acid sulfuric poate fi reprezentată sub forma:

$$[SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow [SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \quad (1)$$

Această relație implică transformările:

$$SO_3[\,]_g \rightarrow SO_3[\,]_l \quad (2)$$

$$SO_3[\,]_l + H_2O[\,]_l \rightarrow H_2SO_4[\,]_l \quad (3)$$

Deoarece reacția (2) decurge cu viteză foarte mare la suprafața de contact, în soluție nu există trioxid de sulf liber și, ca urmare, cele două transformări se scriu mai corect sub forma:

$$SO_3[\,]_g + H_2O[\,]_l = H_2SO_4[\,]_l \quad (4)$$

Dizolvarea bioxidului de sulf poate fi neglijată, deoarece concentrația acestuia în faza gazoasă este foarte mică (0,3—0,4 % vol.), iar regimul termic este ridicat (80—100°C), condiții în care solubilitatea bioxidului de sulf este practic nulă [5].

Un alt proces secundar care poate avea loc constă din trecerea apei în faza gazoasă, cu formarea și condensarea unei soluții de acid sulfuric. Acest proces duce în mod obișnuit la formarea ceții, și de aceea trebuie evitat. Conținutul în acid sulfuric al gazelor reziduale se datorește, în special, antrenării și nu formării ceții.

În aceste condiții, procesul de separare prin absorbție, cu formarea soluțiilor de acid sulfuric, poate fi definit stoichiometric numai prin ecuația (4), gradul de transformare al trioxidului de sulf definindu-se prin relația:

$$\eta_{SO_3} = \frac{n^0_{SO_3[\,]_g} - n_{SO_3[\,]_g}}{n^0_{SO_3[\,]_g}} = \frac{n^0_{H_2O[\,]_l} - n_{H_2O[\,]_l}}{n^0_{SO_3[\,]_g}} = \frac{n_{H_2SO_4[\,]_l} - n^0_{H_2SO_4[\,]_l}}{n^0_{SO_3[\,]_g}} \quad (5)$$

de unde se obțin următoarele ecuații generale de bilanț de masă:

$$\begin{aligned} n_{SO_3[\,]_g} &= n^0_{SO_3[\,]_g}(1 - \eta_{SO_3}) \\ n_{H_2O[\,]_l} &= n^0_{H_2O[\,]_l} - n^0_{SO_3[\,]_g}\eta_{SO_3} \\ n_{H_2SO_4[\,]_l} &= n^0_{H_2SO_4[\,]_l} + n^0_{SO_3[\,]_g}\eta_{SO_3} \end{aligned} \quad (6)$$

Faza gazoasă inițială corespunde ieșirii din reactorul de contact și, prin urmare, se poate scrie astfel:

$$\begin{aligned} V^0_{[]g} &= V^0_{SO_2[]g} + V^0_{SO_3[]g} + V^0_{O_2[]g} + V^0_{N_2[]g} \\ V^0_{SO_2[]g} &= x^0_{SO_2} V^0_{[]g} \\ V^0_{SO_3[]g} &= x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \\ V^0_{O_2[]g} &= x^0_{O_2} V^0_{[]g} \\ V^0_{N_2[]g} &= (1 - x^0_{SO_2} - x^0_{SO_3} - x^0_{O_2}) V^0_{[]g} \end{aligned} \tag{7}$$

sau sub forma numărului de moli:

$$\begin{aligned} n^0_{[]g} &= n^0_{SO_2[]g} + n^0_{SO_3[]g} + n^0_{O_2[]g} + n^0_{N_2[]g} \\ n^0_{SO_2[]g} &= x^0_{SO_2} V^0_{[]g}/V_m = 0{,}04464\ x^0_{SO_2} V^0_{[]g} \\ n^0_{SO_3[]g} &= x^0_{SO_3} V^0_{[]g}/V_m = 0{,}04464\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \\ n^0_{O_2[]g} &= x^0_{O_2} V^0_{[]g}/V_m = 0{,}04464\ x^0_{O_2} V^0_{[]g} \\ n^0_{N_2[]g} &= (1 - x^0_{SO_2} - x^0_{SO_3} - x^0_{O_2}) V^0_{[]g}/V_m = \\ &= 0{,}04464 (1 - x^0_{SO_2} - x^0_{SO_3} - x^0_{O_2}) V^0_{[]g} \\ n^0_{[]g} &= 0{,}04464\ V^0_{[]g} \end{aligned} \tag{8}$$

Relațiile stoichiometrice referitoare la faza lichidă inițială se pot scrie sub forma masei:

$$\begin{aligned} m^0_{[]l} &= m^0_{H_2SO_4[]l} + m^0_{H_2O[]l} = V^0_{[]l}\, \rho^0_{[]l} \\ m^0_{H_2SO_4[]l} &= \bar{x}^0_{H_2SO_4} m^0_{[]l} \\ m^0_{H_2O[]l} &= (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4}) m^0_{[]l} \end{aligned} \tag{9}$$

și sub forma numărului de moli:

$$\begin{aligned} n^0_{[]l} &= n^0_{H_2SO_4[]l} + n^0_{H_2O[]l} \\ n^0_{H_2SO_4[]l} &= \bar{x}^0_{H_2SO_4} m^0_{[]l}/M_{H_2SO_4} = 0{,}0102\ \bar{x}^0_{H_2SO_4} m^0_{[]l} \\ n^0_{H_2O[]l} &= (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4}) m^0_{[]l}/M_{H_2O} = \\ &= 0{,}0555 (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4}) m^0_{[]l} \\ n^0_{[]l} &= m^0_{[]l} [0{,}0102\ \bar{x}^0_{H_2SO_4} + 0{,}0555 (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4})] = \\ &= m^0_{[]l} (0{,}055 - 0{,}0453\ \bar{x}^0_{H_2SO_4}) \end{aligned} \tag{10}$$

Luînd în considerație ecuația caracteristică (1) și ecuațiile generale de bilanț (6) pentru faza gazoasă finală se poate scrie:

$$\begin{aligned} V_{[]g} &= V_{SO_2[]g} + V_{O_2[]g} + V_{SO_3[]g} + V_{N_2[]g} \\ V_{SO_2[]g} &= V^0_{SO_2[]g} = x^0_{SO_2} V^0_{[]g} \\ V_{O_2[]g} &= V^0_{O_2[]g} = x^0_{O_2} V^0_{[]g} \\ V_{N_2[]g} &= V^0_{N_2[]g} = (1 - x^0_{SO_2} - x^0_{SO_3} - x^0_{O_2}) V^0_{[]g} \\ V_{SO_3[]g} &= V^0_{SO_3[]g} (1 - \eta_{SO_3}) = x^0_{SO_3} V^0_{[]g} (1 - \eta_{SO_3}) \\ V_{[]g} &= V^0_{[]g} (1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}) \end{aligned} \tag{11}$$

sau:

$$\begin{aligned} n_{[]g} &= n_{SO_2[]g} + n_{SO_3[]g} + n_{O_2[]g} + n_{N_2[]g} \\ n_{SO_2[]g} &= n^0_{SO_2[]g} = 0{,}04464\ x^0_{SO_2} V^0_{[]g} \\ n_{O_2[]g} &= n^0_{O_2[]g} = 0{,}04464\ x^0_{O_2} V^0_{[]g} \\ n_{N_2[]g} &= n^0_{N_2[]g} = 0{,}04464 (1 - x^0_{SO_2} - \\ &\quad - x^0_{O_2} - x^0_{SO_3}) V^0_{[]g} \\ n_{SO_3[]g} &= n^0_{SO_3[]g} (1 - \eta_{SO_3}) = \\ &= 0{,}04464\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} (1 - \eta_{SO_3}) \\ n_{[]g} &= n^0_{[]g} (1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}) = 0{,}04464\ V^0_{[]g} (1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}) \end{aligned} \tag{12}$$

Compoziția fazei gazoase finale este dată de ecuațiile:

$$\begin{aligned} x_{SO_2} &= \frac{n_{SO_2[]g}}{n_{[]g}} = \frac{x^0_{SO_2}}{1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}} \\ x_{O_2} &= \frac{n_{O_2[]g}}{n_{[]g}} = \frac{x^0_{O_2}}{1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}} \\ x_{N_2} &= \frac{n_{N_2[]g}}{n_{[]g}} = \frac{1 - x^0_{SO_3} - x^0_{O_2} - x^0_{SO_3}}{1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}} \\ x_{SO_3} &= \frac{n_{SO_3[]g}}{n_{[]g}} = \frac{x^0_{SO_3} (1 - \eta_{SO_3})}{1 - x^0_{SO_3} \eta_{SO_3}} \end{aligned} \tag{13}$$

Ultima ecuație permite stabilirea expresiei pentru calculul gradului de transformare:

$$\eta_{SO_3} = \frac{x^0_{SO_3[]g} - x_{SO_3[]g}}{x^0_{SO_2[]g} (1 - x_{SO_3[]g})}$$

În mod asemănător, pentru faza lichidă finală se poate scrie:

$$\begin{aligned} n_{[]l} &= n_{H_2SO_4[]l} + n_{H_2O[]l} \\ n_{H_2SO_4[]l} &= n^0_{H_2SO_4[]l} + n^0_{SO_3[]g} \eta_{SO_3} = \\ &= 0{,}0102\ \bar{x}^0_{H_2SO_4} m^0_{[]l} + 0{,}04464\ \bar{x}^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3} \\ n_{H_2O[]l} &= n^0_{H_2O[]l} - n^0_{SO_3[]g} \eta_{SO_3} = \\ &= 0{,}0555 (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4}) m^0_{[]l} - \\ &\quad - 0{,}04464\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3} \\ n_{[]l} &= n^0_{[]l} = m^0_{[]l} (0{,}0555 - 0{,}0453\ \bar{x}^0_{H_2SO_4}) \\ m_{[]l} &= m_{H_2SO_4[]l} + m_{H_2O[]l} \\ m_{H_2SO_4[]l} &= M_{H_2SO_4} n_{H_2SO_4[]l} = \\ &= \bar{x}^0_{H_2SO_4} m^0_{[]l} + 4{,}3747\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3} \\ m_{H_2O[]l} &= M_{H_2O} n_{H_2O[]l} = (1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4}) m^0_{[]l} - \\ &\quad - 0{,}8035\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3} \\ m_{[]l} &= m^0_{[]l} + 3{,}5712\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3} \\ \bar{x}_{H_2SO_4} &= \frac{m_{H_2SO_4[]l}}{m_{[]l}} = \frac{m^0_{[]l} \bar{x}^0_{H_2SO_4} + 4{,}3747\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3}}{m^0_{[]l} + 3{,}5712\ x^0_{SO_3} V^0_{[]g} \eta_{SO_3}} \end{aligned} \tag{14}$$

2. Relații stoichiometrice de bilanț termic

Deoarece procesul se desfășoară adiabat, ecuația generală a bilanțului termic poate fi scrisă sub forma:

$$Q^0_{[]l} + Q^0_{[]_1} + Q_{deg} = Q^0_{[]l} + Q_{[]_1} + Q_p \tag{15}$$

Tabelul 1

RELAȚII STOICHIOMETRICE DE BILANȚ TERMIC

	Intrare	Ieșire
Relații referitoare la faza gazoasă	$Q^0_{[\,]g} = m^0_{[\,]g}\, C^0_{p[\,]g}\,(T^0_{[\,]g} - 273{,}16)$ $C^0_{p[\,]g} = C^0_{mp[\,]g} / M^0_{[\,]g}$, (kJ/kg · grd) $C^0_{mp[\,]g} = X^0_{SO_2} C^0_{mpSO_2} + X^0_{SO_3} C^0_{mpSO_3} +$ $+ X^0_{SO_2} C^0_{mpO_2} + X^0_{N_2} C^0_{mpN_2}$ $C^0_{mpAi} = f(T^0_{[\,]g})$, (kJ/kmol · grd)	$Q_{[\,]g} = m_{[\,]g}\, C_{p[\,]g}\,(T_{[\,]g} - 273{,}16)$ $C_{p[\,]g} = C_{mp[\,]g} / M_{[\,]g}$, (kJ/kg · grd) $C_{mp[\,]g} = X_{SO_2} C_{mpSO_2} + X_{SO_3} C_{mpSO_3} +$ $+ X_{O_2} C_{mpO_2} + X_{N_2} C_{mpN_2}$ $C_{mpAi} = f(T_{[\,]g})$, (kJ/kmol · grd)
Relații referitoare la faza lichidă	$Q^0_{[\,]l} = m^0_{[\,]l}\, C^0_{p[\,]l}\,(T^0_{[\,]l} - 273{,}16)$ $C^0_{p[\,]l} = f(T^0_{[\,]l}, \bar{X}^{\circ}_{H_2SO_4})$, (kJ/kg · grd)	$Q_{[\,]l} = m_{[\,]l}\, C_{p[\,]l}\,(T_{[\,]l} - 273{,}16)$ $C_{p[\,]l} = f(T_{[\,]l}, \bar{X}_{H_2SO_4})$, (kJ/kg · grd)
Căldura degajată	$Q_{deg.} = (-\Delta_{R_4} H^0_T)\, 0{,}04464\, X^0_{SO_3} V^0_{[\,]g} \eta_{SO_3} + Qc$ $= 5825{,}79\, X^0_{SO_3} V^0_{[\,]g} \eta_{SO_3} + Qc$	—
Pierderi	—	$Q_p = \frac{(\%)}{100} \cdot Q_{deg}$

Termenul principal al bilanțului este Q_{deg}, pentru calculul căruia, alături de ecuațiile (2) și (3) sau ecuația (4), trebuie luat în considerație și procesul de concentrare a soluției de acid sulfuric, redat prin ecuația caracteristică:

$$[H_2O + H_2SO_4]_{l,\bar{x}^{\circ}} + [H_2SO_4]_l \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_{l,\bar{x}} \quad (16)$$

$$\bar{x}_{H_2SO_4} > \bar{x}^{0}_{H_2SO_4}$$

În aceste condiții se poate scrie:

$$Q_{deg} = (-\Delta H_{cond\ SO_3}) n^0_{SO_3} \eta_{SO_3} + (-\Delta_{R_2} H^0_T)\, n^0_{SO_3} \eta_{SO_3} + Q_c \quad (17)$$

sau:

$$Q_{deg} = (-\Delta_{R4}\, H^0_T)\, n^0_{SO_3} \eta_{SO_3} + Q_c \quad (18)$$

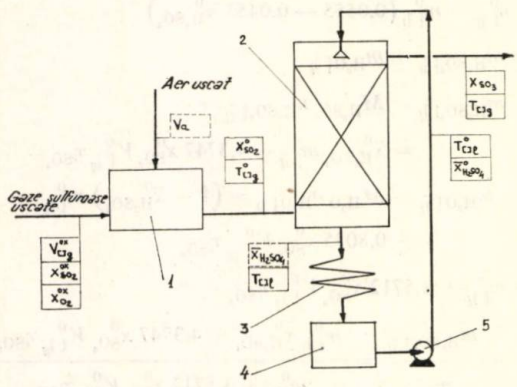


Fig. 1. Schema cu locul și parametrii necesari de măsurat pentru stoichiometria procesului:
1 — reactor de contact; *2* — turn de absorbție; *3* — răcitor stropit; *4* — rezervor; *5* — pompă.
□ — mărimi care se măsoară în instalație
⬚ — mărimi necesare pentru stoichiometrie, dar care nu se măsoară.

La 298K, efectul termic al reacției (4) este de —130,506 kJ/mol SO_3. Efectul termic de concentrare (Qc) se poate calcula analitic sau grafic, utilizînd diagrama H—x pentru sistemul H_2O—H_2SO_4 [6].

Ecuațiile algebrice de bilanț termic concretizate pe faze și componenți sînt redate în tabelul 1.

Concluzii

1. Pentru rezolvarea ecuațiilor stabilite la punctele 2 și 3 este necesară cunoașterea debitului și a compoziției fazei gazoase care intră la absorbție, a debitului și a compoziției fazei lichide care intră la absorbție sau a compoziției fazei lichide care intră și iese de la absorbție, a conținutului în trioxid de sulf al fazei gazoase care părăsește instalația, precum și a temperaturilor tuturor fazelor care ies și intră în proces.

2. Urmărind figura 1 se constată că în instalațiile industriale nu se măsoară toate mărimile indicate mai sus și necesare întocmirii bilanțurilor de masă și termic. Pentru a se compensa insuficiența mărimilor măsurate, este necesar să se folosească mărimile măsurate în procesul de oxidare a SO_2 și să se introducă în plus măsurarea concentrației fazei lichide finale. În aceste condiții, sistemele ecuațiilor algebrice de bilanț de masă și termic devin compatibile și determinate.

3. Tabelul 2 cuprinde sistemul ecuațiilor algebrice de bilanț de masă luînd în considerație mărimile măsurate și gradul de transformare în procesul de oxidare a bioxidului de sulf.

4. Cînd răcirea gazelor sulfuroase în reactorul de contact se face direct prin introducere de aer, trebuie cunoscut și debitul acestuia, iar relațiile pentru com-

Tabelul 2

RELAȚII STOICHIOMETRICE DE BILANȚ DE MASĂ

	Intrare	Ieșire
Relații referitoare la faza gazoasă	$V^0_{[\,]g} = V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right)$ $V^0_{SO_2} = X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}(1-\eta_{SO_2})$ $\quad V^0_{O_2} = V^{0x}_{[\,]g}\left(X^{0x}_{O_2} - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right)$ $V^0_{SO_3} = X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}$ $\quad V^0_{N_2} = V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - X^{0x}_{O_2} - X^{0x}_{SO_2}\right)$ $n_{[\,]g} = 0{,}04464\ V^0_{[\,]g} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - 0{,}5 X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right)$ $n^0_{SO_2} = 0{,}04464\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}(1-\eta_{SO_2})$ $\quad n^0_{O_2} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left(X^{0x}_{O_2} - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right)$ $n^0_{SO_3} = 0{,}04464\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}$ $\quad n^0_{N_2} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - X^{0x}_{O_2} - X^{0x}_{SO_2}\right)$ $m^0_{[\,]g} = n^0_{[\,]g}\cdot M^0_{[\,]g} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) M^0_{[\,]g}$ $M^0_{[\,]g} = X^0_{SO_2} M_{SO_2} + X^0_{SO_3} M_{SO_3} + X^0_{O_2} M_{O_2} + X^0_{N_2} M_{N_2}$ $m^0_{[\,]g} = m^0_{SO_2} + m^0_{SO_3} + m^0_{O_2} + m^0_{N_2} = \left(1{,}25 + 1{,}6\ \ X^{0x}_{SO_2} + 1{,}786\ X^{0x}_{O_2}\right) V^{0x}_{[\,]g}$ $m^0_{SO_2} = 2{,}857\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\left(1-\eta_{SO_2}\right)$ $\quad m^0_{O_2} = 1{,}4285\ V^{0x}_{[\,]g}\left(X^{0x}_{O_2} - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right)$ $m^0_{SO_3} = 3{,}571\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}$ $\quad m^0_{N_2} = 1{,}25\ \ V^{0x}_{[\,]g}\left(1 - X^{0x}_{O_2} - X^{0x}_{SO_2}\right)$ $X^0_{SO_2} = \dfrac{X^{0x}_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_2}\right)}{1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $\quad X^0_{O_2} = \dfrac{X^{0x}_{O_2} - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $X^0_{SO_3} = \dfrac{X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $\quad X^0_{N_2} = \dfrac{1 - X^{0x}_{O_2} - X^{0x}_{SO_2}}{1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$	$V_{[\,]g} = V^{0x}_{[\,]g}\left[\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}\right]$ $V_{SO_2} = V^0_{SO_2}$ $\quad V_{O_2} = V^0_{O_2}$ $\quad V_{N_2} = V^0_{N_2}$ $V_{SO_3} = X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_3}\right)$ $n_{[\,]g} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left[\left((1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}\right]$ $n_{SO_2} = n^0_{SO_2}$ $\quad n_{O_2} = n^0_{O_2}$ $\quad n_{N_2} = n^0_{N_2}$ $n_{SO_3} = 0{,}04464\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_3}\right)$ $m^0_{[\,]g} = n_{[\,]g} M_{[\,]g} = 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g}\left[\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}\right] M_{[\,]g}$ $M_{[\,]g} = X_{SO_2} M_{SO_2} + X_{SO_3} M_{SO_3} + X_{O_2} M_{O_2} + X_{N_2} M_{N_2}$ $m^0_{[\,]g} = m_{SO_2} + m_{SO_3} + m_{O_2} + m_{N_2} = V^{0x}_{[\,]g}\left(1{,}25 + 1{,}6\ \ X^{0x}_{SO_2} + 1{,}786\ X^{0x}_{O_2} - \right.$ $\left. - 3{,}571\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}\right)$ $m_{SO_2} = m^0_{SO_2}$ $\quad m_{O_2} = m^0_{O_2}$ $\quad m_{N_2} = m^0_{N_2}$ $m_{SO_3} = 3{,}571\ X^{0x}_{SO_2}\ V^{0x}_{[\,]g}\eta_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_3}\right)$ $X_{SO_2} = \dfrac{X^{0x}_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_2}\right)}{\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}$ $\quad X_{O_2} = \dfrac{X^{0x}_{O_2} - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}$ $X_{SO_3} = \dfrac{X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\left(1-\eta_{SO_3}\right)}{\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}$ $\quad X_{N_2} = \dfrac{1 - X^{0x}_{SO_2} - X^{0x}_{O_2}}{\left(1 - 0{,}5\ X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\right) - X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}$
Relații referitoare la faza lichidă	$m_{[\,]l} = m^0_{H_2SO_4[\,]l} + m^0_{H_2O[\,]l} = V^0_{[\,]l}\rho^0_{[\,]l}$ $m^0_{H_2SO_4[\,]l} = \overline{X}^0_{H_2SO_4[\,]l}\cdot m^0_{[\,]l}$ $m^0_{H_2O[\,]l} = \left(1 - \overline{X}^0_{H_2SO_4}\right) m^0_{[\,]l}$ $n^0_{[\,]l} = m^0_{[\,]l}\left[0{,}0102\ \overline{X}^0_{H_2SO_4} + 0{,}0555\left(1 - \overline{X}^0_{H_2SO_4}\right)\right]$ $n^0_{H_2SO_4[\,]l} = 0{,}0102\ \overline{X}^0_{H_2SO_4} m^0_{[\,]l}$ $n^0_{H_2O[\,]l} = 0{,}0555\ \left(1 - \overline{X}^0_{H_2SO_4}\right) m^0_{[\,]l}$	$m_{[\,]l} = m_{H_2SO_4[\,]l} + m_{H_2O[\,]l} = m^0_{[\,]l} + 3{,}5712\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}$ $m_{H_2SO_4[\,]l} = m^0_{H_2SO_4[\,]l} + 4{,}3747\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}$ $m_{H_2O[\,]l} = m^0_{H_2O[\,]l} - 0{,}8035\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}$ $n_{[\,]l} = n_{H_2SO_4[\,]l} + n_{H_2O[\,]l} = n^0_{[\,]l}$ $n_{H_2SO_4[\,]l} = n^0_{H_2SO_4[\,]l} + 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}$ $n_{H_2O[\,]l} = n^0_{H_2O[\,]l} - 0{,}04464\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}$ $\overline{X}_{H_2SO_4} = \dfrac{m^0_{[\,]l}\,\overline{X}^0_{H_2SO_4} + 4{,}3747\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}{m^0_{[\,]l} + 3{,}5712\ V^{0x}_{[\,]g} X^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{SO_3}}$

poziția inițială a gazelor sulfuroase în procesul de oxidare se transformă după cum urmează:

$$\left(x^{0x}_{SO_2}\right)^1 = \frac{x^{0x}_{SO_2}}{1 + V_a / V^{0x}_{[\,]_g}}$$

$$\left(x^{0x}_{O_2}\right)^1 = \frac{x^{0x}_{O_2} + 0{,}21\, V_a / V^{0x}_{[\,]_g}}{1 + V_a / V^{0x}_{[\,]_g}} \qquad (19)$$

5. La întocmirea bilanțurilor teoretice, pentru calculul gradului de separare a SO_3 la echilibru, relația se aduce sub forma:

$$\eta^{e}_{SO_3} = \frac{\left(p^{0}_{SO_3} - p^{e}_{SO_3}\right) P}{p^{0}_{SO_2}\left(P - p^{e}_{SO_3}\right)} \qquad (20)$$

ceea ce indică că este necesar să se măsoare, pe lîngă mărimile precizate în figura 1, și presiunea la intrarea și la ieșirea din reactor a fazei gazoase. Mărimile $p^{e}_{SO_3}$ depind de temperatura și compoziția fazei lichide care intră în reactor și se pot determina grafic sau analitic [7].

6. Măsurînd compoziția fazei lichide la intrarea și la ieșirea din reactor, se evită măsurarea debitului de stropire a fazei lichide, acesta devenind o mărime dependentă, care poate fi calculată pe baza relațiilor algebrice de bilanț:

$$m^{0}_{[\,]_l} = \frac{x^{0}_{SO_3} V^{0}_{[\,]_g} \eta_{SO_3} (4{,}3747 - 3{,}5712\, \bar{x}_{H_2SO_4})}{\bar{x}_{H_2SO_4} - \bar{x}^{0}_{H_2SO_4}}$$

$$V^{0}_{[\,]_l} = m^{0}_{[\,]_l} / \rho^{0}_{[\,]_l}; \quad \rho^{0}_{[\,]_l} = f\left(\bar{x}^{0}_{H_2SO_4}, T^{0}_{[\,]_l}\right) \qquad (21)$$

$$I^{0}_{[\,]_l} = V^{0}_{[\,]_l} / S_R = 4\, V^{0}_{[\,]_l} / \pi D^2_R$$

Notații

$m^{0}_{[\,]_i}$, $m_{[\,]_i}$ — masa inițială și la un moment dat a fazei i, kg/h;

$n^{0}_{[\,]_i}$, $n_{[\,]_i}$ — numărul de moli inițiali și la un moment dat de fază i, kmoli/h;

$V^{0}_{[\,]_i}$, $V_{[\,]_i}$ — volumul inițial și la un moment dat al fazei i, m^3/h sau Nm^3/h;

$m^{0}_{A_i[\,]_i}$, $m_{A_i[\,]_i}$ — masa inițială și la un moment dat a componentului A_i din faza i, kg/h;

$n^{0}_{A_i[\,]_i}$, $n_{A_i[\,]_i}$ — numărul de moli inițiali și la un moment dat de component A_i din faza i, kmoli/h;

$V^{0}_{A_i[\,]_i}$, $V_{A_i[\,]_i}$ — volumul inițial și la un moment dat al componentului A_i din faza i, m^3/h sau Nm^3/h;

$x^{0}_{A_i}$, x_{A_i} — fracția molară a componentului A_i în faza gazoasă inițială și finală;

$\bar{x}^{0}_{A_i}$, $\bar{x}_{A_i}$ — fracția masică a componentului A_i în faza lichidă inițială și finală;

η_{SO_2} — gradul de transformare în procesul de oxidare a SO_2;

η_{SO_3} — gradul de transformare în procesul de separare prin absorbție a SO_3;

M_{A_i} — masa molară a componentului A_i, kg/kmol;

$M_{[\,]_i}$ — masa molară a fazei i, kg/kmol;

$\rho_{[\,]_l}$ — densitatea fazei lichide, kg/m^3;

$I^{0}_{[\,]_l}$ — densitatea de stropire a fazei lichide, $m^3/m^2 \cdot h$;

S_R — secțiunea turnului de absorbție, m^2;

$Q_{deg.}$ — cantitatea de căldură degajată în proces, kJ/h;

$Q_{[\,]_i}$ — cantitatea de căldură adusă sau evacuată cu faza i, kJ/h;

Indici

ox — mărimile cu acest indice se referă la intrarea în reactorul de oxidare a SO_2;

o — mărimile cu acest indice se referă la intrarea în turnul de absorbție;

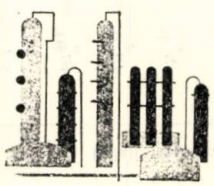
e — mărimile cu acest indice sînt valori de echilibru;

$[\,]_l$ — faza lichidă;

$[\,]_g$ — faza gazoasă.

Bibliografie

1. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I. Inginerie chimică. II. Tehnologii concrete, C.D.I.C.P, București, 1971, p. 100.
2. Calistru, C., Leonte, C. Tehnologia substanțelor anorganice, E.D.P. București, 1972, p. 194, 408.
3. Calistru, C., Leonte, C. Buletinul I. P. Iași, **XIX**, fasc. 3—4, secția II, chimie 1973, p. 63.
4. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I., Hagiu, C., Ifrim, L., Leonte, C. Inginerie chimică. I. Ingineria proceselor chimice, C.D.I.C.P. București, 1970, p. 8, 125.
5. Pincovschi, E. Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică, București, 1967, p. 167.
6. Leonte, C., Balasanian, I., Calistru, C. Tehnologia compușilor cu sulf și fosfor. I. Tehnologia compușilor cu sulf. Litografia I. P. Iași, 1974, p. 21, 33, 276.
7. Lucinskii, G. P. J. Fiz. Himii, **XXX**, nr. 6, 1956, p. 1207.



ION SOLACOLU
MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
IOANA ONACA

Efectul variației parametrilor de funcționare asupra performanțelor unei surse chimice de curent $Zn/KOH/O_2$

D.C. 541.13

The effect was studied of the variation in the concentration and temperature of the electrolyte and of the overpressure on the electrical characteristics of a chemical source of current $Zn/KOH/O_2$ with silver cathode. The dispersional analysis of the data obtained by the interpretation of the discharge curves on a variable resistance and a process optimization calculus allowed to establish the optimum values of the working parameters, namely 6N, 67—68°C, 400—500 mm Hg.

Sursele chimice de curent de tip metal — aer pot fi considerate ca o combinație între o sursă chimică primară clasică și o pilă de combustie (catodul este un electrod de gaz alimentat continuu cu oxigen, care îndeplinește rolul de depolarizant). Dintre pilele metal — aer se remarcă, prin eficiența lor ridicată, sursele chimice de tipul Zn / electrolit alcalin / oxigen (aer) [1]. Reacția chimică care stă la baza producerii curentului electric este electrooxidarea zincului în mediu alcalin concentrat, cu formare de zincat [2]:

$$Zn + 1/2\ O_2 + 2OH^- \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + H_2O$$

Dintre catozii utilizați în pilele de acest tip, electrozii de gaz din argint se caracterizează prin polarizări reduse, eficiență ridicată, condiții comode de exploatare, rezistență bună la coroziune în mediu agresiv [3—9].

Ca și în cazul pilelor de combustie, randamentul de conversie a energiei chimice în energie electrică, realizat în pilele metal — aer, este ridicat. Valoarea sa depinde atît de randamentul termodinamic al conversiei energiei caracteristic reacției chimice în condițiile practice de funcționare, cît și de randamentul electric al pilei, a cărui valoare variază în funcție de mărimea pierderilor energetice ireversibile (polarizare de transfer de sarcină, de concentrație și de rezistență ohmică, pierderi ohmice în conductoare etc.). Evident, performanțele realizate depind în bună măsură de alegerea judicioasă a valorilor parametrilor de funcționare (concentrația, temperatura, suprapresiunea oxigenului etc.), de unde și necesitatea unor studii privind efectul variației acestor parametri.

În această lucrare autorii și-au propus ca, pe baza unui astfel de studiu, să stabilească domeniul optim de funcționare pentru o sursă chimică de curent $Zn/KOH/O_2$, realizată în laborator cu catod din argint — electrod de gaz, cu structură bidispersă de tip DSK.

Realizarea sursei chimice de curent și măsurătorile electrice efectuate

S-a realizat în laborator o sursă chimică de curent:

$$(-)\ Zn/KOH/O_2(Ag)\ (+)$$

utilizînd anod de zinc de puritate 99,9%, catod din argint și soluție concentrată de KOH. Catodul (electrod de gaz de tip DSK) a fost obținut prin presarea la $2{,}8 \cdot 10^8$ N/m² și prin sinterizarea în atmosferă de hidrogen, timp de 15 min, la 375°C, a unor amestecuri constituite din 81,25% carbonat de argint și 18,75% bicarbonat de amoniu. Studiul microscopic al electrozilor obținuți a scos în evidență repartiția uniformă a porilor, porozitatea totală medie, determinată prin cîntărire înainte și după imersare în toluen, fiind de 30,5%.

În scopul stabilirii regimului optim de funcționare a pilei, s-au trasat curbele de descărcare pe rezistență variabilă [10], la diferite concentrații (2N — 7N), temperaturi (20—70°C) și suprapresiuni de alimentare cu gaz (300—600 mm Hg). Pasul de variație a fost de 1 echiv. cm^{-3}, 10°C și, respectiv, 100 mm Hg, iar parametrii au fost menținuți constanți în limitele: ± 0,005 m echiv. cm^{-3}, ± 0,1°C și, respectiv, ± 2 mm Hg. La realizarea montajului electric s-a utilizat: un milivoltmetru electronic tip Universal-Röhrenvoltmeter 187a (precizie ± 2 mV), un miliampermetru tip DU 20 (precizie ± 1%) și o cutie de rezistențe decadică tip VEB Messtechnik (precizie ± 0,1Ω).

Efectele variației parametrilor de funcționare asupra performanțelor sursei chimice Zn-oxigen

Curbele de descărcare $E — i$, trasate în diferite condiții de concentrație, temperatură și suprapresiune de alimentare cu oxigen, au fost interpretate după o metodă propusă de Gilvarry și Slaughter [11] și prezentată într-o lucrare anterioară [10]. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Pe baza datelor din tabelul 1 s-au trasat diagramele din figurile 1, 2 și 3. (S-au considerat ca fiind caracteristice: pierderile prin polarizare, σ, randamentul de conversie mediu, η_m, densitatea de curent aparentă medie, i_m și puterea, P_{max}, care corespund condițiilor debitării unei puteri maxime în circuitul exterior [11].)

Tabelul 1

EFECTUL VARIAȚIEI PARAMETRILOR DE FUNCȚIONARE ASUPRA CARACTERISTICILOR ELECTRICE ALE SURSEI CHIMICE Zn/KOH/O_2

Condiții de lucru			Caracteristici termodinamice			Tensiune teoretică, E_t, V	Tensiune ideală, E_i, V	Tensiune reală, E_r, V	R, ohm	Polarizare σ, %	d.c. aparentă, i_m, mA/cm²	Putere maximă, P_{max}, mW/cm²	Randament conversie mediu, η_m %
concentrația, echiv. cm⁻³	temperatura, °C	supra-presiunea, mm Hg	ΔH, J·mol⁻¹	ΔG, J·mol⁻¹	$T\Delta S$, J·mol⁻¹								
2	60	400	−390800	−326400	−64400	2,025	1,700	1,410	3,70	14,3	190,5	134,3	34,2
								1,405	3,64	14,6	193,0	135,6	34,3
3								1,400	3,48	14,8	201,1	140,8	34,2
								1,390	3,37	15,3	206,2	143,3	34,0
4								1,415	3,50	14,1	202,1	143,0	34,6
								1,410	3,46	14,3	203,8	143,7	34,5
5								1,455	3,56	12,1	204,4	148,7	35,6
								1,460	3,54	11,9	206,2	150,5	35,7
6								1,490	3,63	10,8	205,2	152,9	36,4
								1,480	3,57	10,9	207,3	153,4	36,2
7								1,445	3,60	12,6	200,7	145,0	35,8
								1,460	3,61	11,8	202,2	147,6	35,4
6	20	400	−375380	−318720	−56660	1,945	1,660	1,400	8,51	13,4	82,3	57,6	35,6
								1,420	8,82	12,3	80,5	57,2	36,1
	30		−379240	−320640	−58600	1,965	1,670	1,460	7,02	10,7	103,0	75,2	36,8
								1,465	6,75	10,4	108,5	79,5	36,9
	40		−383090	−322560	−60530	1,985	1,680	1,465	5,36	10,8	136,7	100,1	36,5
								1,465	5,32	10,8	137,7	100,9	36,5
	50		−386950	−324480	−62470	2,005	1,690	1,475	4,48	10,7	164,6	121,4	36,4
								1,485	4,47	10,2	166,1	123,3	36,7
	60		−390800	−326400	−64400	2,025	1,700	1,490	3,63	10,4	205,2	152,9	36,4
								1,480	3,57	10,9	207,3	153,4	36,2
	70		−394650	−328320	−66330	2,045	1,710	1,500	3,58	10,3	209,5	157,1	36,3
								1,525	3,68	9,1	207,2	157,1	36,8
5	60	300	−390800	−326400	−64400	2,025	1,700	1,460	3,79	11,6	192,6	140,6	35,5
								1,470	3,86	11,4	190,4	139,1	35,7
		400						1,455	3,56	12,1	204,4	148,7	35,6
								1,460	3,54	11,9	206,2	150,5	35,7
		500						1,465	3,69	11,6	198,5	145,4	35,8
								1,470	3,65	11,4	201,4	148,0	35,9
		600						1,500	3,80	9,9	197,4	148,0	36,1
								1,520	3,82	8,9	198,1	151,2	36,9

Din examinarea curbelor din figura 1 se constată că mărirea concentrației electrolitului de la 2 la 6 N are un efect favorabil asupra caracteristicilor electrice ale sursei chimice studiate: pierderile prin polarizare scad de la 14,5 pînă la 10,5%, randamentul de conversie mediu crește de la 34,4 la 36,3%, densitatea de curent aparentă medie — de la 190 la 206 mA/cm², puterea maximă — de la 135 la 153 mW/cm². Creșterea concentrației la 7 N produce o scădere a performanțelor pilei, valorile caracteristice fiind: 12, 35,7%, 201 mA/cm² și, respectiv, 146 mW/cm² (toate valorile sînt raportate la suprafața exterioară a catodului).

Curbele din figura 2 arată că ridicarea temperaturii electrolitului de la 20 la 70°C are un efect favorabil asupra performanțelor sursei chimice Zn-oxigen: pierderile prin polarizare scad de la 13 la 9,5%, randamentul de conversie mediu crește de la 35,3 la 36,7%, densitatea de curent aparentă medie — de la 81 la 208 mA/cm², iar puterea maximă — de la 57,3 la 157,5 mW/cm².

Din examinarea aspectului curbelor prezentate în figura 3 rezultă că mărirea suprapresiunii de alimentare cu oxigen de la 300 la 600 mm Hg produce o scădere a pierderilor prin polarizare (de la 11,7 la 9%) și o creștere a randamentului de conversie mediu (de la 35,5 la 36,5%). Curbele $i_m = f(\Delta P)$ și $P_{max} = f(\Delta P)$ prezintă maxime corespunzătoare suprapresiunii de 400 mm Hg (205 mA/cm² și, respectiv, 149,5 mW/cm²).

Efectul variației concentrației electrolitului asupra performanțelor sursei chimice de curent studiate se explică prin influența sa asupra solubilității oxigenului, a dizolvării anodice a zincului, a conductibilității electrolitului și este în concordanță cu studii anterioare privind comportarea electrozilor de gaz din argint [8]. Deoarece dizolvarea anodică a zincului nu este afectată practic prin variația concentrației în domeniul studiat (se consideră că, la valori pH > 12, solubilitatea zincului în mediu de KOH este maximă [12]), efectele se datoresc proceselor catodice și modificării conductibilității electrolitului: solubilitatea oxigenului în soluții de KOH scade cu creșterea concentrației [13], dar acest efect este compensat de creșterea însemnată a conductibilității electrolitului [14], care prezintă un maxim corespunzător concentrației de aproximativ 6 N [15]. Această comportare a sursei chimice de curent Zn-oxigen este în concordanță și cu variația valorilor energiilor aparente de activare, caracteristice reacției de reducere a oxigenului pe electrozii de gaz din argint în

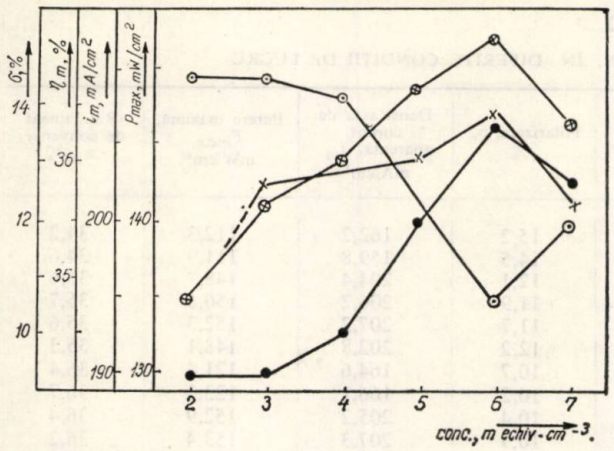


Fig. 1. Efectul variaţiei concentraţiei electrolitului asupra caracteristicilor electrice ale sursei chimice Zn-oxigen (ΔPo_2 = 400 mm Hg, temperatura 60°C): o — pierderi prin polarizare, σ; ● — randament de conversie mediu, η_m; x — densitate de curent aparentă medie, i_m; ⊕ — putere maximă, P_{max}.

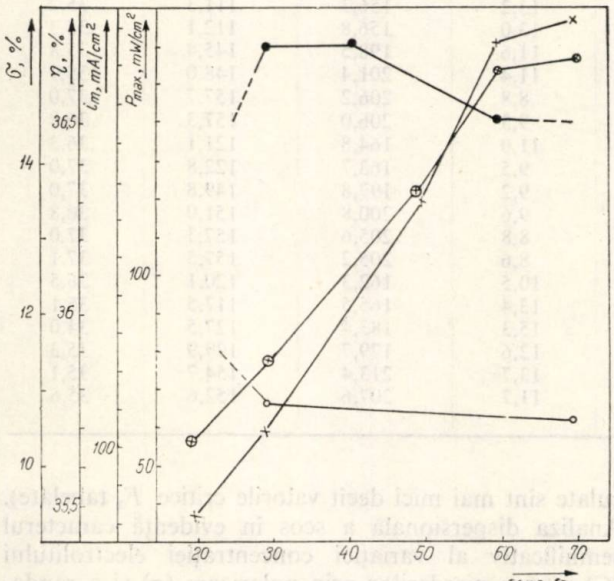


Fig. 2. Efectul variaţiei temperaturii electrolitului asupra caracteristicilor electrice ale sursei chimice Zn-oxigen (ΔPo_2 = 400 mm Hg, concentraţia KOH6N): o — pierderi prin polarizare, σ; ● — randament de conversie mediu, η_m; x — densitate de curent aparentă medie, i_m; □ — putere maximă, P_{max}.

mediu de KOH, care prezintă valori minime în domeniul de concentraţie 5—6 N [16].

Ameliorarea performanţelor sursei chimice de curent, ca rezultat al creşterii temperaturii electrolitului, se explică ţinînd seamă de efectul favorabil al creşterii temperaturii asupra conductibilităţii electrolitului [14] şi asupra desfăşurării proceselor anodice şi catodice, care prevalează efectul defavorabil asupra solubilităţii oxigenului [13]. Mărirea temperaturii electrolitului favorizează dizolvarea anodului, viteza reacţiei catodice, difuziunea speciilor reactive şi a produşilor de reacţie spre şi de la electrozi. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu lucrări anterioare [16] şi cu datele furnizate de literatura de specialitate [4, 15, 17].

Creşterea performanţelor sursei chimice studiate, ca urmare a ridicării suprapresiunii de alimentare cu gaz, se explică prin efectul său favorabil asupra solubilităţii oxigenului şi a extinderii zonei trifazice de reacţie la catod. Creşterea suprapresiunii spre limita maximă a domeniului studiat este însoţită de unele scăpări de oxigen prin porii cu diametrele cele mai mari, cu efecte favorabile asupra pierderilor prin polarizare, datorită agitării electrolitului şi împiedicării pasivării anodului de zinc prin formare de pelicule de zincat. Maximele corespunzătoare suprapresiunii de 400 mm Hg, caracteristice pentru densitatea de curent aparentă şi pentru puterea maximă, se explică prin aceea că, la această valoare a suprapresiunii, zona trifazică de reacţie este maximă.

Datele obţinute ilustrează complexitatea efectului variaţiei parametrilor de funcţionare. Evident, în scopul stabilirii valorilor optime ale parametrilor de funcţionare, la care sursa chimică de curent Zn-oxigen prezintă performanţe maxime, este necesar un studiu amănunţit de optimizare, prin explorarea zonei definite de valorile: 5—7 N, 50—70°C şi 400—500 mm Hg.

Analiza dispersională a efectului variaţiei parametrilor de funcţionare asupra caracteristicilor electrice ale sursei chimice Zn-oxigen

În scopul testării semnificaţiei variaţiei parametrilor de funcţionare, s-au trasat curbele de descărcare pe rezistenţă variabilă *E—i*, la suprapresiunile de 400 şi 500 mm Hg, la temperaturile de 50, 60 şi 70°C şi la concentraţiile de 5, 6 şi 7 N. Rezultatele obţinute prin interpretarea acestor curbe sînt prezentate în tabelul 2.

Pentru analiza dispersională a datelor experimentale [18] s-a ales un model matematic cu trei intrări (suprapresiune, temperatură şi concentraţie, notate cu *A*, *B* şi, respectiv, *C*) şi cu două, trei şi, respectiv, trei niveluri. Dată fiind dificultatea analizei

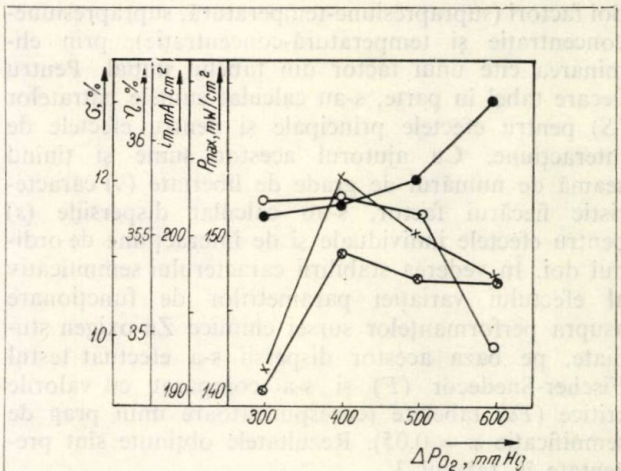


Fig. 3 Efectul variaţiei suprapresiunii de alimentare cu gaz asupra caracteristicilor sursei chimice Zn-oxigen (concentraţia KOH 5N, temperatura 60°C): o — pierderi prin polarizare, σ; ● — randament de conversie mediu, η_m; x — densitate de curent aparentă medie, i_m; ⊕ — putere maximă, P_{max}.

Tabelul 2

PERFORMANȚELE SURSEI CHIMICE Zn-OXIGEN, ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUCRU

Condiții de lucru			Tensiune reală, E_r V	R, ohm	Polarizare, σ, %	Densitasta de curent aparentă, i_m mA/cm²	Putere maximă, P_{max}, mW/cm²	Randament de conversie, η_m %
Conc., mechiv. cm⁻³	Temp., °C	ΔP_{O_2} mm Hg						
5	50	400	1,385	4,27	15,2	162,2	112,3	34,2
			1,400	4,38	14,5	159,8	111,9	34,6
	60		1,455	3,56	12,1	204,4	148,7	35,6
			1,460	3,54	11,9	206,2	150,5	35,7
	70		1,470	3,55	11,7	207,2	152,3	35,6
			1,460	3,60	12,2	202,8	148,1	35,3
6	50		1,475	4,48	10,7	164,6	121,4	36,4
			1,485	4,47	10,2	166,1	123,3	36,7
	60		1,490	3,63	10,4	205,2	152,9	36,4
			1,480	3,57	10,9	207,3	153,4	36,2
	70		1,500	3,58	10,3	209,5	157,1	36,3
			1,525	3,68	9,1	207,2	158,0	36,8
7	50		1,410	4,00	13,9	176,3	124,3	34,8
			1,425	4,10	13,2	173,8	123,8	35,2
	60		1,445	3,60	12,6	200,7	145,0	35,8
			1,460	3,61	11,9	202,2	147,6	35,4
	70		1,470	3,51	11,7	209,4	153,9	35,7
			1,460	3,41	12,2	214,1	156,3	35,3
5	50	500	1,425	4,56	13,2	156,3	111,3	35,2
			1,430	4,56	13,0	156,8	112,1	35,3
	60		1,465	3,69	11,6	198,5	145,4	35,8
			1,470	3,65	11,4	201,4	148,0	35,9
	70		1,530	3,71	8,8	206,2	157,7	37,0
			1,520	3,69	9,3	206,0	157,3	36,8
6	50		1,470	4,46	11,0	164,8	121,1	36,3
			1,500	4,58	9,5	163,7	122,8	37,0
	60		1,515	3,83	9,2	197,8	149,8	37,0
			1,505	3,75	9,6	200,8	151,0	36,8
	70		1,530	3,72	8,8	205,6	157,3	37,0
			1,535	3,74	8,6	205,2	157,5	37,1
7	50		1,480	4,56	10,5	162,3	120,1	36,5
			1,420	4,29	13,4	165,5	117,5	35,1
	60		1,390	3,79	15,3	183,4	127,5	34,0
			1,445	4,02	12,6	179,7	129,9	35,3
	70		1,450	3,40	13,7	213,4	154,7	35,1
			1,470	3,54	11,7	207,6	152,6	35,6

dispersionale pentru un model cu trei factori, tabelul de analiză a fost descompus în tabele parțiale cu doi factori (suprapresiune-temperatură, suprapresiune-concentrație și temperatură-concentrație), prin eliminarea cîte unui factor din tabelul inițial. Pentru fiecare tabel în parte, s-au calculat sumele pătratelor (S) pentru efectele principale și pentru efectele de interacțiune. Cu ajutorul acestor sume și ținînd seamă de numărul de grade de libertate (ν) caracteristic fiecărui factor, s-au calculat dispersiile (s) pentru efectele individuale și de interacțiune de ordinul doi. În vederea stabilirii caracterului semnificativ al efectului variației parametrilor de funcționare asupra performanțelor sursei chimice Zn-oxigen studiate, pe baza acestor dispersii s-a efectuat testul Fischer-Snedecor (F) și s-a comparat cu valorile critice ($F\alpha$) tabelate (corespunzătoare unui prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Din examinarea datelor prezentate în tabelul de analiză dispersională rezultă că, pentru toate caracteristicile electrice considerate (σ, η_m, i_m, P_{max}), efectul variației factorului A (suprapresiunea oxigenului) și al interacțiunilor de ordinul doi AB (suprapresiune-temperatură) și AC (suprapresiune-concentrație) nu este semnificativ (valorile F calculate sînt mai mici decît valorile critice F_α tabelate). Analiza dispersională a scos în evidență caracterul semnificativ al variației concentrației electrolitului (C) asupra pierderilor prin polarizare (σ) și a randamentului de conversie mediu (η_m), precum și al temperaturii (B), al concentrației (C) și al interacțiunii temperatură-concentrație (BC) asupra densității de curent aparente medii (i_m) și a puterii maxime (P_{max}). Dispersia relativ mică cauzată de factorii întîmplători (dispersia reziduală s_r) indică o precizie satisfăcătoare a determinărilor experimentale și că interacțiunea de ordinul trei (ABC) este nesemnificativă.

În vederea stabilirii domeniului de concentrație-temperatură ce urmează a fi explorat în scopul optimizării procesului, s-a alcătuit un tabel din care rezultă efectul variației parametrilor semnificativi (valorile din tabel reprezintă media datelor corespunzătoare suprapresiunilor de 400 și 500 mm Hg). Întrucît concluziile asupra efectului variației parametrilor studiați nu se pot trage decît pe baza analizei intervalului de încredere în care se încadrează diferențele dintre două date din tabelele de interacțiune, pentru fiecare caracteristică electrică considerată s-a calculat valoarea intervalului de încredere [18]. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 3

ANALIZA DISPERSIONALĂ A EFECTULUI VARIAȚIEI PARAMETRILOR

Caracteristica electrică	Sursa dispersiei	Suma pătratelor	Grade libertate	Dispersia	F	F_α	
σ	A	2,5688	1	2,5688	3,01	7,71	
	B	8,5972	2	4,2986	5,03	6,94	
	C	27,6057	2	13,8029	16,16	6,94	(*)
	AB	1,3007	2	0,6504	0,76	6,94	
	AC	3,0004	2	1,5002	1,76	6,94	
	BC	5,7056	4	1,4264	1,67	6,39	
	s_r	3,4156	4	0,8539			
τ_{lm}	A	0,6689	1	0,6689	3,24	7,71	(*)
	B	0,9102	2	0,4551	2,21	6,94	
	C	6,1726	2	3,0863	14,97	6,94	
	AB	0,4077	2	0,2038	1,01	6,94	
	AC	0,7226	2	0,3613	1,75	6,94	
	BC	1,2424	4	0,6212	3,01	6,39	
	s_r	0,8124	4	0,2062			
i_m	A	56,92	1	56,92	6,18	7,71	
	B	6337,24	2	3168,62	344,04	6,94	(*)
	C	19,06	2	9,53	1,03	6,94	
	AB	71,16	2	35,58	3,86	6,94	
	AC	56,16	2	28,08	3,05	6,94	
	BC	297,79	4	74,45	8,08	6,39	(*)
	s_r	37,92	4	9,21			
P_{max}	A	30,42	1	30,42	3,93	7,71	
	B	4368,42	2	2184,21	282,19	6,94	(*)
	C	140,56	2	70,28	9,08	6,94	(*)
	AB	70,51	2	35,25	4,56	6,94	
	AC	72,27	2	36,14	4,67	6,94	
	BC	224,87	4	56,22	7,26	6,39	(*)
	s_r	30,95	4	7,74			

* efect semnificativ

Din examinarea datelor din tabelul de interacțiune rezultă următoarele:

— Creșterea concentrației electrolitului de la 5 la 6 N produce o scădere a pierderilor prin polarizare, semnificativ la temperatura de 50°C; creșterea concentrației de la 6 la 7 N are un efect negativ, în tot domeniul de temperatură studiat. Variația temperaturii electrolitului nu are un efect semnificativ asupra pierderilor prin polarizare, în domeniul de concentrație considerat.

— Creșterea concentrației electrolitului de la 5 la 6 N are un efect favorabil asupra randamentului de conversie mediu, semnificativ la temperatura de 50°C, iar creșterea de la 6 la 7 N are un efect nefavorabil, semnificativ în tot domeniul de temperatură studiat. Variația temperaturii electrolitului nu are un efect semnificativ, în intervalul de concentrație considerat.

— Creșterea temperaturii electrolitului de la 50 la 60°C are un efect favorabil asupra densității de curent aparente medii, semnificativ în tot domeniul de concentrație studiat. Efectul creșterii temperaturii de la 60 la 70°C nu este semnificativ. Variația concentrației electrolitului nu are un efect semnificativ, în tot domeniul de temperatură considerat.

— Creșterea temperaturii electrolitului de la 50 la 70°C are un efect favorabil asupra puterii maxime a sursei chimice de curent Zn-oxigen, semnificativ în tot domeniul de concentrație considerat. Creșterea concentrației electrolitului de la 5 la 6 N are un efect favorabil, semnificativ la temperatura de 50°C; ridicarea concentrației de la 6 la 7 N are un efect nefavorabil asupra puterii maxime a pilei.

După cum rezultă din datele prezentate, analiza dispersională a permis separarea parametrilor al căror efect asupra performanțelor sursei chimice de curent studiate are un caracter semnificativ (concentrație, temperatură), în vederea trecerii la un studiu de optimizare a procesului.

Studiul de optimizare

Funcțiile care descriu relațiile dintre variabilele independente semnificative — temperatura (x_1) și concentrația (x_2) — și variabilele dependente (y) — pierderile prin polarizare, randamentul de conversie mediu, densitatea de curent aparentă medie, și puterea maximă — sînt de forma:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Calculul valorilor coeficienților funcțiilor de regresie (b_0—b_{22}), caracteristic pentru fiecare variabilă dependentă considerată, a fost efectuat prin metoda celor mai mici pătrate [18], pe baza datelor obținute într-un program de experiențe factoriale (un sistem ortogonal de $3^2 = 9$ experiențe, simetric față de un punct central, ale cărui coordonate au fost stabilite prin analiză dispersională — 6 N, 60°C). S-a consi-

Tabelul 4

EFECTUL DE INTERACȚIUNE CONCENTRAȚIE – TEMPERATURĂ ASUPRA PERFORMANȚELOR SURSEI CHIMICE Zn-OXIGEN (ΔP_{O_2} = 400—500 mm Hg)

		5N		6N		7N	
Pierderi prin polarizare, σ, %	50°C	14,8 13,1	13,95	10,5 10,2	10,35	13,6 12,0	12,8
	60°C	12,0 11,5	11,75	10,6 9,4	10,0	12,2 13,9	13,05
$d \pm 2{,}4$	70°C	12,0 9,0	10,5	9,7 8,7	9,2	12,0 12,7	12,35
Randament conversie mediu, η_m, %	50°C	34,4 35,2	34,8	36,5 36,7	36,6	35,0 35,8	35,4
	60°C	35,6 35,9	35,75	36,3 36,9	36,6	35,6 34,6	35,1
$d \pm 1{,}2$	70°C	35,5 36,9	36,2	36,6 37,1	36,85	35,5 35,3	35,4

		5N		6N		7N	
Densitatea de curent aparentă medie, i_m,mA/cm² $d \pm 8{,}4$	50°C	161 156,5	158,75	165,3 164,3	164,8	175 163,9	169,45
	60°C	205,3 200	202,65	206,2 199,2	202,7	201,4 181,5	191,45
	70°C	205 206,1	205,55	208,3 205,4	206,85	211,7 210,5	211,1
Putere maximă, P_{max}, mW/cm² $d \pm 7{,}7$	50°C	112,1 111,7	111,9	122,3 122	122,15	121,4 118,8	121,4
	60°C	149,6 146,7	148,15	153,1 150,4	151,75	146,3 128,7	137,5
	70°C	150,2 157,5	153,85	157,5 157,4	157,45	155,1 153,6	154,35

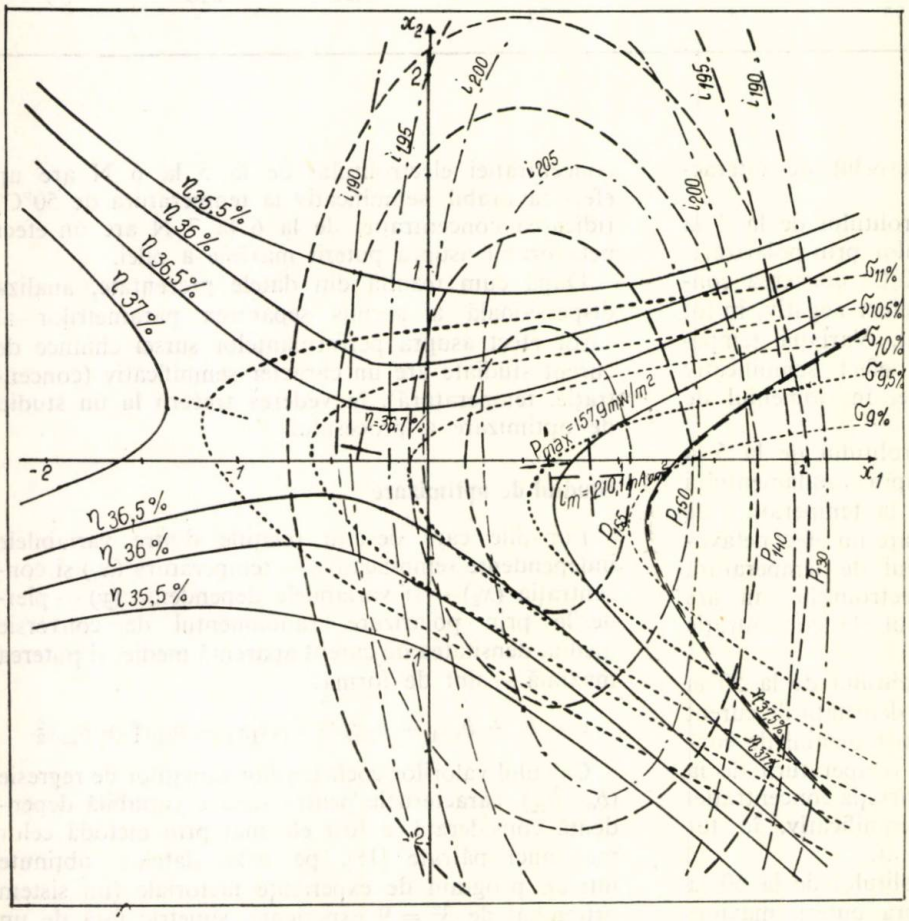


Fig. 4. Curbele de răspuns în planul celor doi parametri cu efect semnificativ, pentru pierderile prin polarizare (σ), randamentul de conversie mediu (η_m), densitatea de curent aparentă medie (i_m) și puterea maximă (P_{max}) (ΔPo_2 = 400 – 500 mm Hg).

derat că pasul de variație (diferența dintre valorile parametrilor) de 1 mechiv. cm^{-3} și, respectiv, 10°C sînt caracteristice efectului variației parametrilor semnificativi. Valorile codificate ale variabilelor independente corespund la: —1 = 50°C; 0 = 60°C; 1 = = 70°C (pentru x_1) și —1 = 5 N; 0 = 6 N; 1 = 7 N (pentru x_2).

Pentru verificarea valabilității funcțiilor de regresie, pentru fiecare caracteristică electrică considerată, s-au calculat valorile y_{calc}, pentru fiecare combinație temperatură-concentrație, și s-a testat abaterea valorilor observate de la valorile calculate (s-a verificat liniaritatea funcțiilor de regresie). În acest scop, s-au calculat dispersia datorită regresiei (s_1^2), dispersia datorită erorilor experimentale (s_r^2) și valoarea factorului F (s_1^2/s_r^2), care a fost comparată cu valorile critice tabelate Fα, corespunzătoare unui prag de semnificație α = 0,01.

Tabelul 5

FUNCȚII DE REGRESIE PENTRU CARACTERISTICILE ELECTRICE ALE PILEI Zn-OXIGEN (ΔP_{O_2} = 400—500 mm Hg)

	Nr	x_1	x_2	y_1	y_2	$\bar{y}$		y_{calc}		
	1	−1	−1	14,8	13,1	13,95		12,75		
	2	0	−1	12,0	11,5	11,75	$b_0 = 9,95$	11,4		
	3	1	−1	12,0	9,0	10,5	$b_1 = -0,834$	9,7	$s_1^2 = 3,54$	89,9°C
τ	4	−1	0	10,5	10,2	10,35	$b_2 = 0,333$	10,9	$s_r^2 = 0,666$	4,38 N
	5	0	0	10,6	9,4	10,0	$b_{12} = 0,75$	10,0		
	6	1	0	9,7	8,7	9,2	$b_{11} = 0,01$	9,9	$F = 5,30$	7,5%
	7	−1	1	13,6	12,0	12,8	$b_{22} = 1,56$	12,0		
	8	0	1	12,2	13,9	13,05		11,9	$F_\alpha = 6,99$	
	9	1	1	12,0	12,7	12,35		11,9		
	1	−1	−1	34,4	35,2	34,8		34,9		
	2	0	−1	35,6	35,9	35,75	$b_0 = 36,63$	35,5		
	3	1	−1	35,5	36,9	36,2	$b_1 = 0,277$	36,8	$s_1^2 = 0,71$	55,4°C
τ_m	4	−1	0	36,5	36,7	36,6	$b_2 = -0,128$	36,7		6,08 N
	5	0	0	36,3	36,9	36,6	$b_{12} = -0,67$	36,6	$s_r^2 = 0,16$	
	6	1	0	36,6	37,1	36,85	$b_{11} = 0,3$	37,2	$F = 4,44$	36,7%
	7	−1	1	35,0	35,8	35,4	$b_{22} = -1,225$	36,0		
	8	0	1	35,6	34,6	35,1		35,3	$F_\alpha = 6,99$	
	9	1	1	35,5	35,3	35,4		35,4		
	1	−1	−1	161,0	156,5	158,75		161,7		
	2	0	−1	205,3	200,0	202,65	$b_0 = 199,96$	197,6		
	3	1	−1	205,0	206,1	205,55	$b_1 = 21,75$	207,8	$s_1^2 = 93,1$	68,5°C
	4	−1	0	165,3	164,3	164,8	$b_2 = 0,842$	165,4		5,92 N
i_m	5	0	0	206,2	199,2	202,7	$b_{12} = -0,67$	200,0	$s_r^2 = 19,01$	
	6	1	0	208,3	205,4	206,85	$b_{11} = -12,783$	208,9	$F = 4,89$	210,1
	7	−1	1	175,0	163,9	169,45	$b_{22} = -1,558$	166,0		mA/cm²
	8	0	1	201,4	181,5	191,65		199,25	$F_\alpha = 6,99$	
	9	1	1	211,7	210,5	211,1		207,0		
	1	−1	−1	112,1	111,7	111,9		111,1		
	2	0	−1	149,6	146,7	148,15	$b_0 = 152,14$	144,3		
	3	1	−1	150,2	157,5	153,84	$b_1 = 18,675$	153,5	$s_1^2 = 62,04$	66,5°C
	4	−1	0	122,3	122,0	122,15	$b_2 = 0,725$	122,4		5,99 N
P_{max}	5	0	0	153,1	150,4	151,75	$b_{12} = -1,5$	152,1	$s_r^2 = 11,35$	
	6	1	0	157,5	157,4	157,45	$b_{11} = -15,033$	157,8	$F = 5,47$	157,9
	7	−1	1	124,0	118,8	121,4	$b_{22} = -5,092$	119,6		mW/cm²
	8	0	1	146,3	128,7	137,5		145,8	$F_\alpha = 6,99$	
	9	1	1	155,1	153,6	154,35		151,9		

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcțiilor de regresie în raport cu cele două variabile independente, s-a obținut, pentru fiecare caracteristică electrică considerată, cîte un sistem de două ecuații liniare, a cărui rezolvare a dus la stabilirea valorilor optime ale variabilelor independente, la care performanțele sînt maxime.

Rezultatele obținute în calculele de optimizare sînt prezentate în tabelul 5. Din examinarea datelor prezentate se constată că, pentru toate caracteristicile electrice considerate, valorile F calculate sînt mai mici decît valorile critice F_α tabelate, ceea ce permite să se accepte ipoteza de zero și să se tragă concluzia că funcțiile de regresie stabilite descriu în mod satisfăcător relațiile dintre variabile în domeniul optim de funcționare.

Cu ajutorul acestor funcții de regresie s-au trasat curbele de răspuns în planul celor doi parametri cu efect semnificativ, pentru pierderile prin polarizare, randamentul de conversie mediu, densitatea de curent aparentă medie și puterea maximă, care sînt prezentate în figura 4.

Din examinarea curbelor prezentate în figura 4, se constată că centrele curbelor de răspuns P_{max} și i_m sînt apropiate (5,99N — 66,5 °C și, respectiv, 5,92N — 68,5°C); deplasarea maximului între aceste două puncte nu este semnificativă (pentru coordonatele lui P_{max}, $i_m > 200$ mA/cm² și, întrucît intervalul de încredere pentru densitatea de curent aparentă este $\pm$ 8,4 mA/cm², diferența se poate considera nesemnificativă). Centrul curbelor de răspuns τ_m este deplasat spre temperaturi mai scăzute (6,08N—55,4 °C), deplasare care are un caracter semnificativ, deoarece coordonatele corespund unor densități de curent aparente medii $i_m < 195$ mA/cm². Centrul curbelor de răspuns τ este deplasat spre temperaturi mult mai ridicate; evident, acest domeniu de funcționare nu prezintă interes practic, datorită dificultăților deosebite de exploatare (creșterea presiunii de vapori a electrolitului, pierderi ridicate de căldură, coroziune puternică în mediu de KOH, sporirea gabaritului instalației și, deci, micșorarea puterii sale specifice etc.). Valorile cuprinse între 9 și 9,5% pentru pierderile prin polarizare, corespunzătoare coordonatelor centrelor curbelor de răspuns P_{max} și i_m, se pot considera suficient de scăzute. Pentru

coordonatele maximelor de putere şi de densitate de curent aparentă, valoarea randamentului de conversie mediu este mai mare de 36,5%, apropiată de cea maximă (36,7%), ceea ce duce la concluzia că domeniul optim de funcţionare a sursei chimice Zn-oxigen studiate corespunde zonei învecinate maximelor pentru densitatea de curent aparentă şi putere (diferenţa dintre valorile randamentelor de conversie este inferioară intervalului de încredere, $\pm 1{,}2\%$).

Aceste date permit stabilirea parametrilor optimi de funcţionare ai sursei chimice studiate, pentru domeniul $\Delta P_{O_2} = 400—500$ mm Hg, la valorile: concentraţia KOH, aproximativ 6 N, temperatura 67—68 °C. În aceste condiţii, pila studiată va realiza un randament de conversie mediu de circa 36,5%, cu pierderi prin polarizare de aproximativ 9,5%; densitatea de curent aparentă va fi de aproximativ 210 mA/cm², iar puterea de 157 mW/cm², în condiţiile debitării unei puteri maxime în circuitul exterior.

Concluzii

Studiul efectului variaţiei parametrilor de funcţionare asupra performanţelor unei pile de tip $Zn/KOH/O_2$ cu catod din argint (electrod de gaz cu structură bidispersă) a scos în evidenţă efectul favorabil al creşterii concentraţiei electrolitului pînă la aproximativ 6 N, al ridicării suprapresiunii de alimentare cu gaz pînă la circa 400 mm Hg şi a temperaturii, la limita domeniului studiat (70 °C). Analiza dispersională a datelor experimentale a permis stabilirea caracterului nesemnificativ al efectului variaţiei suprapresiunii în domeniul 400—500 mm Hg şi efectuarea unui calcul de optimizare a procesului, pe baza unui program de experienţe factoriale. Interpretarea curbelor de răspuns în planul celor doi parametri cu efect semnificativ a dus la stabilirea condiţiilor optime de concentraţie şi temperatură, pentru $\Delta P_{O_2} = 400—500$ mm Hg (aproximativ 6 N şi, respectiv, 67—68 °C), la care sursa chimică de curent prezintă performanţe maxime: pierderi prin polarizare mai mici de 9,5%, randament de conversie mediu mai mare de 36,5%, densitate de curent aparentă de 210 mA/cm², în condiţiile debitării unei puteri maxime de 157 mW/cm² în circuitul exterior.

Bibliografie

1. Eisenberg, M., Physical Chemistry, IXB, Academic Press, New York, 1970, p. 777.
2. Farr, J. P. G. şi Hampson, N. A. J. Electroanalyt. Chem., 13, 1967, p. 433.
3. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Studii şi Cercetări Chim., 21, 1973, p. 37.
4. Jausta, J. Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 1968, p. 160.
5. Lindholm, I. J. Electrochem. Soc., 116, 1969, p. 1150.
6. Ling-Ying Ku şi Bagotskii, Vl., Electrokhimiya, 3, 1967, p. 1279.
7. Mrha, J. şi Jindra, J. Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 1969, p. 2465.
8. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Rev. Roumaine Chim., 17, 1972, p. 1153.
9. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Rev. Roumaine Chim., 18, 1973, p. 767.
10. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M. şi Onaca, I. 25, nr. 11, 1974, p. 887.
11. Gilvarry, J. J. şi Slaughter, J. Electrochim. Acta, 8, 1963, p. 711.
12. Roetheli, B. E., Cox, G. L. şi Littreal, W. B. Metals and Alloys, 3, 1932, p. 73.
13. Seidell, A., „Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", I, Van Nostrand Co., New York, 1953, p. 1352.
14. Simons, E. L., McKee, D. W. şi Cairns, E. J. Comptes Rendus des Troisièmes Journées d'étude des piles à combustible, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 132.
15. Lucesoli, D. B., Teză de dizertaţie, Univ. Paris, 1971.
16. Solacolu, I. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi I. Electrochem. Soc. 122, nr. 11, 1975, p. 1417.
17. Marinescu, M., Doboş, S. şi Minea, I. Studii şi Cercetări Energetică — Electrotehnică, 19, 1969, p. 427.
18. Glück, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971, p. 89.

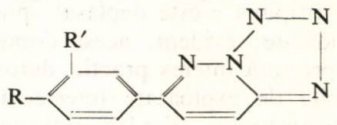
* * *

brevet

SUBSTANŢE DIN CLASA 6-ARILTETRAZOLO-(1,5-b)-PIRIDAZINEI

BREVET R.S.R. Nr. 58213

Invenţia se referă la noi substanţe din clasa 6-ariltetrazolo-(1,5-b)-piridazinei, avînd formula generală:



în care:

R = — Cl, — C_2H_5, — OCH_3, — OC_2H_5 sau —CN şi
R′ = —H; în cazul cînd R = —CH_3, R′ este tot —CH_3.

Conform invenţiei se obţin substanţe noi care au activitatea biologică antifungică, mărind gama derivaţilor 6-ariltetrazolo-(1,5-b)-piridazinei.

Dosar nr. 73098 Int. Cl.: C 07 D 51/00
Data înregistrării: 09.12.1972 C.: 12 p. 10/01
Data publicării: 25.03.1975 C.Z.U.: 547.85

Autori:
Prof. Ion Zugrăvescu
Prof. Magda Petrovanu
Conf. Eugenia Rucinschi
Eugenia Ştefănescu

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti

MARIA CONSTANTINESCU

Influența curentului ondulat asupra dizolvării anodice a cromului

II. Influența regimului de polarizare*

D. C. 541.135.2:669.26

The depolarization action of the undulated current on the dissolution reaction of Cr in acid medium depends on the intensity ratio of the 2 superposed currents and the frequency of the alternating current. The highest dissolution speeds for Cr in H_2SO_4 and HCl media are obtained with a ratio $I_a/I_c = 4$ and at a frequency equal with 30 c/s. In these conditions, the density of the critical passivating increases about twice.

Suprapunerea unui curent alternativ la dizolvarea cromului în mediu acid produce o depolarizare a procesului anodic.

Acțiunea de depolarizare depinde de raportul intensităților celor doi curenți și de frecvența curentului alternativ [1].

Efectul raportului intensităților I_a/I_c

S-au trasat curbe de polarizare anodică a Cr în soluție de H_2SO_4 1 M (fig. 1) și soluție de HCl 1 M (fig. 2) pentru patru valori ale raportului I_a/I_c.

Din analiza curbelor prezentate se observă că, în cazul ambilor electroliți, la valori mici ale raportului I_a/I_c, procesul de dizolvare este prea puțin influențat de curentul ondulat. Cele mai bune rezultate se obțin la un raport $I_a/I_c = 4$.

În tabelul 1 sînt date valorile densității curentului critic de pasivizare pentru Cr în HCl și H_2SO_4, în funcție de raportul I_a/I_c.

Tabelul 1

DENSITATEA CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE (mA/cm²) PENTRU CROM, ÎN FUNCȚIE DE VALOAREA RAPORTULUI I_a/I_c.

Soluția de electrolit		Curent continuu	Curent ondulat I_a/I_c			
			1	2	4	5
H_2SO_4	0,1 M	3,0	3,6	5,4	7,8	6,6
	1 M	5,2	5,4	7,6	12,2	11,0
HCl	0,1 M	14,0	16,0	21,0	30,0	25,5
	1 M	20,0	23,0	29,0	39,0	35,0

Prin aplicarea curentului alternativ peste cel continuu, valoarea densității curentului critic crește. Astfel, într-o soluție de H_2SO_4 1 M densitatea curentului critic de pasivizare în curent continuu este de 5,2 mA/cm², iar în curent suprapus la $I_a/I_c = 4$ este de 12,2 mA/cm².

Valorile sînt mai mari în soluție de acid clorhidric. Pentru o soluție de HCl 1 M în curent continuu se obține o densitate de pasivizare de 20 mA/cm², iar în curent suprapus valoarea acestui parametru crește la 39 mA/cm².

Diferența de comportare a cromului în curent continuu și în curent ondulat pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c reiese și din valorile vitezei de dizolvare, în soluții de acid sulfuric și acid clorhidric, la un potențial constant ($\varepsilon = -0{,}550$ V) (tabelul 2).

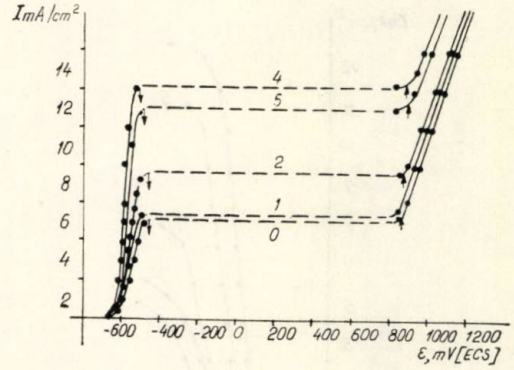


Fig. 1. Curbele densitate de curent—potențial anodic pentru Cr în soluție de H_2SO_4 1 M pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c (1, 2; 4 și 5).

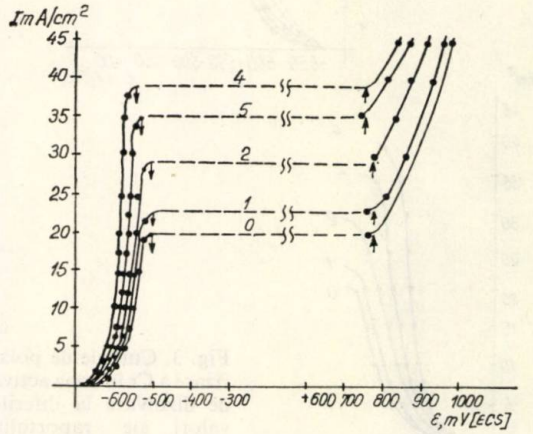


Fig. 2. Curbele de polarizare a Cr în soluție de HCl 1 M la diferite valori ale raportului I_a/I_c (1, 2, 4 și 5).

Nota I a apărut în Rev. Chim. **27**, nr. 1 1976, p. 25.

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că cele mai mari viteze de dizolvare pentru crom în curent ondulat se obțin pentru un raport $I_a/I_c = 4$, la care se atinge o creștere a valorii acestui parametru de ~2 ori.

Tabelul 2

VITEZA DE DIZOLVARE A CROMULUI (mA) LA POTENȚIAL CONSTANT ($\varepsilon = -0{,}550$ V) PENTRU DIFERITE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c

Electrolit	Curent continuu	Curent ondulat I_a/I_c			
		1	2	4	5
H_2SO_4 1 M	2,5	3,45	4,0	11,6	8,8
HCl 1 M	10,0	13,0	20,0	39,0	33,0

Din studiul curbelor de polarizare anodică a cromului în zona activă de dizolvare (fig. 3) reiese că, în curent ondulat, curba de polarizare este deplasată spre potențiale mai negative, decît cea obținută în curent continuu. Pentru un anumit raport al intensităților curentului alternativ și curentului continuu se obține un maxim de depolarizare. Valoarea acestui raport în cazul dizolvării Cr în H_2SO_4 și HCl este $I_a/I_c = 4$. Astfel, din tabelele 3 și 4 se observă că pentru $I_a/I_c = 4$ se obține o depolarizare de 0,105 V, în cazul dizolvării cromului în soluție de H_2SO_4 1 M și de 0,055 V, în cazul dizolvării Cr în HCl 1 M.

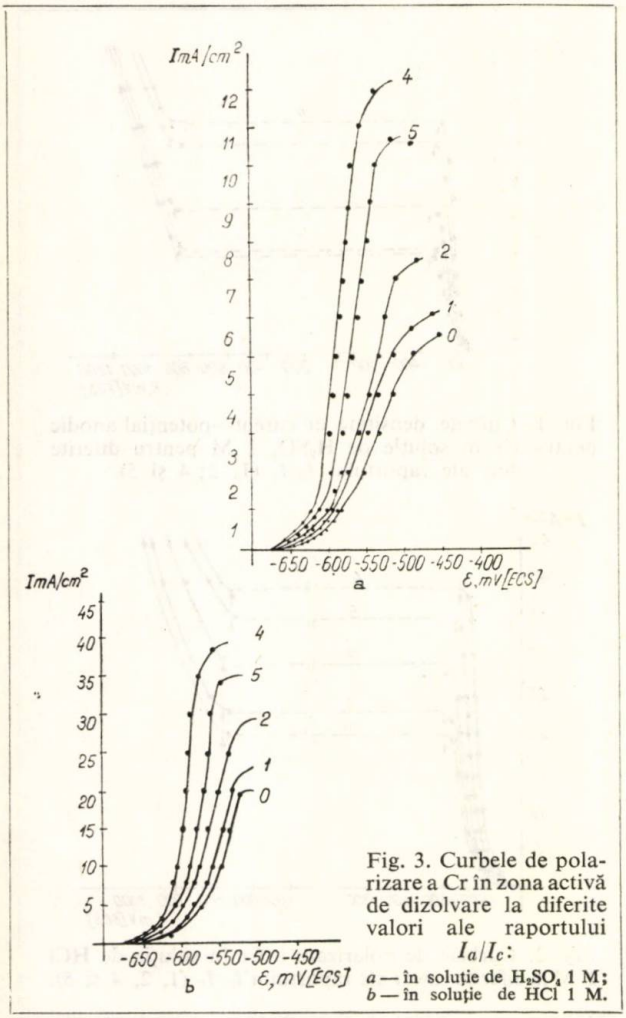


Fig. 3. Curbele de polarizare a Cr în zona activă de dizolvare la diferite valori ale raportului I_a/I_c:
a — în soluție de H_2SO_4 1 M;
b — în soluție de HCl 1 M.

Pentru aceeași valoare a raportului I_a/I_c depolarizarea crește odată cu creșterea densității de curent. Astfel, în soluție de H_2SO_4 1 M la $I_a/I_c = 4$, la densitatea de curent de 1 mA/cm², depolarizarea este de 0,03 V, iar la 5 mA/cm², de 0,105 V. Același lucru se observă în soluție de acid clorhidric: la o densitate de curent de 2 mA/cm², valoarea depolarizării este de 0,045 V, iar la o densitate de curent de 19 mA/cm², depolarizarea este de 0,07 V.

Tabelul 3

POTENȚIALELE ANODULUI DE CROM ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4 1 M ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL I_a/I_c (D_c = 5 mA/cm²)

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c			
		1	2	4	5
Potențial, V	−0,490	−0,520	−0,540	−0,595	−0,572

Tabelul 4

POTENȚIALELE ANODULUI DE CROM ÎN SOLUȚIE DE HCl 1 M ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL I_a/I_c (D_c = 15 mA/cm²)

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c			
		1	2	4	5
Potențial, V	−0,540	−0,545	−0,565	−0,600	−0,580

Conform ecuației Tafel, polarizabilitatea electrodului este diferită în sens pozitiv sau negativ, prin urmare variațiile periodice ale potențialului produse de curentul alternativ vor modifica valoarea medie în timp a supratensiunii [2, 3].

S-au efectuat calcule matematice pentru a se determina deplasarea supratensiunii produsă de curentul ondulat, față de cea calculată în curent continuu.

Dependența dintre densitatea de curent și supratensiune pentru electrodul Me/Me^+ în curent continuu este:

$$i_= = i_{cor}\left\{\exp\frac{\alpha F\eta_=}{RT} - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_=}{RT}\right]\right\} \quad (1)$$

Ecuația (1) poate fi scrisă sub forma:

$$i_= = i_{cor}\left[\exp\frac{\eta_=}{b_a} - \exp\left(-\frac{\eta_=}{b_c}\right)\right] \quad (2)$$

unde b_a, b_c reprezintă pante Tafel pentru procesul anodic, catodic.

În cazul unui curent ondulat, intensitatea totală este:

$$i = i_= + i_m \sin \omega t \quad (3)$$

În curent ondulat, supratensiunea va avea valoarea $\eta_\sim$.

Se poate scrie:

$$i_= + i_m \sin \omega t = i_{cor}\left[\exp\frac{\eta_\sim}{b_a} - \exp\left(-\frac{\eta_\sim}{b_c}\right)\right] \quad (4)$$

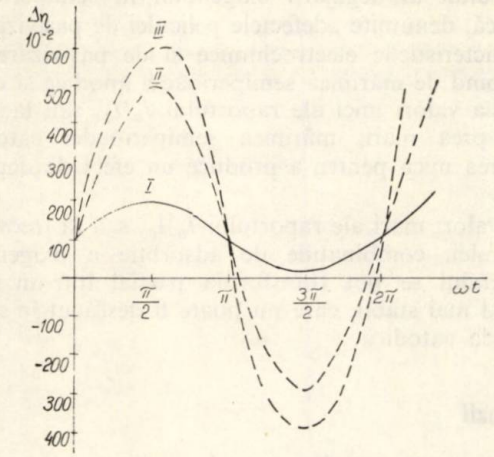


Fig. 4. Variația în timp a supratensiunii pentru dizolvarea anodică a Cr în soluție de H_2SO_4 1 M în curent ondulat:
i_c = 5 mA/cm²; f = 50 c/s; I — $i_m/i_= = 2$; II = $i_m/i_= = 4$
III — $i_m/i_= = 5$.

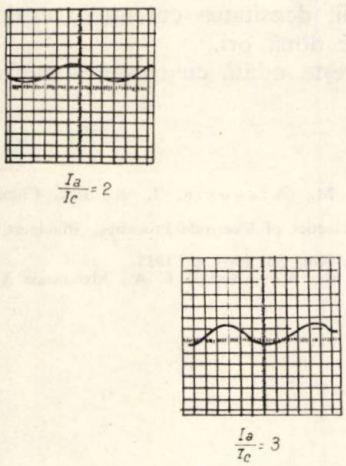


Fig. 5. Oscilogramele potențial—timp pentru dizolvarea Cr în soluție de H_2SO_4 1 M

Înlocuind valoarea $i_=$ din (2) se obține:

$$1 + \frac{i_m}{i_=} \sin \omega t = \frac{\exp \frac{\eta_\sim}{b_a} - \exp\left(-\frac{\eta_\sim}{b_c}\right)}{\exp \frac{\eta_=}{b_a} - \exp\left(-\frac{\eta_=}{b_c}\right)} \quad (5)$$

Rearanjînd expresia și ținînd seamă că variația supratensiunii în curent ondulat, față de cea în curent continuu, este $\Delta\eta = \eta_\sim - \eta_=$, se obține expresia:

$$1 + \frac{i_m}{i_=} \sin \omega t \; \frac{\exp \frac{1}{b_a}(\Delta\eta) - \exp\left(-\frac{\eta_\sim}{b_c} + \frac{\eta_=}{b_a}\right)}{1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{b_c} + \frac{1}{b_a}\right)\eta_=\right]} \quad (6)$$

$$\exp \frac{1}{b_a}\Delta\eta = \left(1 + \frac{i_m}{i_=} \sin \omega t\right)\left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{b_c} + \frac{1}{b_a}\right)\eta_=\right]\right\} + \exp\left[-\left(-\frac{\eta_\sim}{b_c} + \frac{\eta_=}{b_a}\right)\right] \quad (7)$$

Utilizînd relația (7), s-a reprezentat grafic variația în timp a depolarizării pentru reacția de dizolvare anodică a Cr în soluție de H_2SO_4 1 M, pentru trei valori ale raportului I_a/I_c : 1, 4 și 5 (fig. 4).

Se observă că depolarizarea are loc numai la valori mari ale raportului $i_m/i_=$ · Totuși, există un raport al intensităților celor doi curenți peste a cărui valoare procesul anodic de dizolvare este perturbat din cauza creșterii ponderii reacției catodice (exp. $i_m/i_= = 5$).

Rezultatele obținute în calcul sînt în bună concordanță cu oscilogramele care dau variația potențialului anodului de Cr în timp (fig. 5).

Oscilogramele obținute au o formă nesinusoidală, mai aplatisată, caracteristică curentului ondulat. Deformarea sinusoidală depinde de raportul I_a/I_c.

La valori mici ale raportului I_a/I_c, forma curbei este apropiată de cea liniară, depolarizarea fiind aproape nulă. La valori mari ale raportului I_a/I_c, sinusoida trece sub axa absciselor. Valoarea medie a depolarizării este maximă la un raport $I_a/I_c = 4$. Peste această valoare efectul depolarizant al curentului ondulat scade.

Efectul frecvenței curentului alternativ

Au fost trasate curbe densitate de curent-potențial anodic pentru dizolvarea cromului în soluție de H_2SO_4 1 M și în soluție de HCl 1 M, la același raport al intensității celor doi curenți $I_a/I_c = 4$, pentru

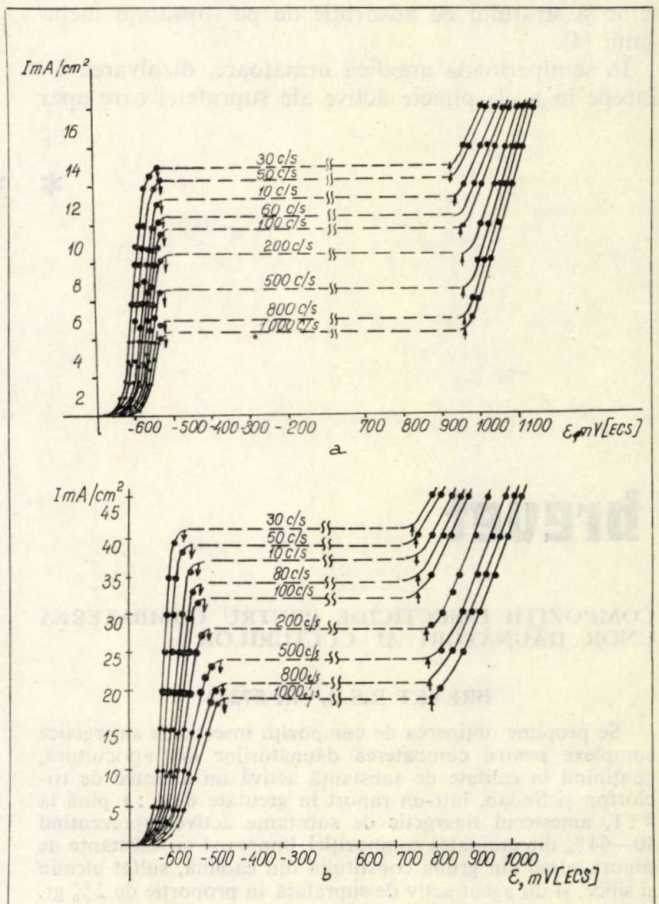


Fig. 6. Influența frecvenței curentului alternativ asupra dizolvării Cr în curent ondulat, la un raport $I_a/I_c = 4$:
a — în soluție de H_2SO_4 1 M; *b* — în soluție de HCl 1 M.

diferite valori ale frecvenţei curentului alternativ în intervalul 0—1 000 c/s. Rezultatele determinărilor experimentale sînt prezentate în figura 6.

Dizolvarea cromului în acid sulfuric (fig. 6 a) are loc în condiţii optime în intervalul de frecvenţă cuprins între 10 şi 80 c/s. Frecvenţe mai mari nu sînt favorabile acestui proces. Astfel, la valori ale frecvenţei de 800 şi 1 000 c/s vitezele de dizolvare sînt mult mai mici. Valoarea frecvenţei de 30 c/s dă cele mai mari viteze de dizolvare.

În cazul dizolvării cromului în soluţie de HCl 1 M (fig. 6 b) se obţin aceleaşi rezultate ca în cazul acidului sulfuric; intervalul optim de frecvenţă este de 10—80 c/s. La valori mari ale frecvenţei (800—1000 c/s), se obţin rezultate mai slabe chiar decît în curent continuu.

Deci, se poate trage concluzia că frecvenţele mici favorizează dizolvarea anodică a cromului, în cazul în care durata semiperioadei anodice este mai mare, şi este favorabilă ionizarea metalului.

Din analiza datelor experimentale reiese că în prezenţa curentului ondulat se observă o creştere a caracteristicilor electrochimice de dizolvare şi de pasivizare a Cr în mediu acid.

La polarizarea în curent ondulat, electrodul pasivizat în semiperioada anodică de curent se activează din nou în semiperioada catodică.

Depasivizarea este atribuită acţiunii de reducere pe care o exercită comportarea catodică asupra oxizilor şi stratului de adsorbţie de pe suprafaţa metalului [4].

În semiperioada anodică următoare, dizolvarea Cr începe în acele puncte active ale suprafeţei care apar ca rezultat al degajării oxigenului în semiperioada catodică, denumite „defectele peliculei de pasivizare".

Caracteristicile electrochimice şi de pasivizare ale Cr depind de mărimea semiperioadei anodice şi catodice. La valori mici ale raportului I_a/I_c, sau la frecvenţe prea mari, mărimea semiperioadei catodice este prea mică pentru a produce un efect de depolarizare.

La valori mari ale raportului I_a/I_c, sau la frecvenţe prea mici, combinaţiile de adsorbţie a oxigenului cu metalul se pot transforma parţial într-un strat de oxid mai stabil, care nu poate fi desfăcut în semiperioada catodică.

Concluzii

Suprapunerea unui curent alternativ peste curentul continuu la dizolvarea Cr în mediu acid produce o depolarizare a procesului anodic. Valoarea cea mai mare a depolarizării se obţine pentru un raport $I_a/I_c = 4$ şi la o frecvenţă egală cu 30 c/s, atît în soluţii de H_2SO_4, cît şi de HCl.

În aceste condiţii, densitatea curentului critic de pasivizare creşte de două ori.

Depolarizarea creşte odată cu creşterea densităţii de curent.

Bibliografie

1. Constantinescu, M., Atanasiu, I. A., Rev. Chim. **26**, 1975, p. 361.
2. Erdey-Gruz, T., Kinetics of Electrode Processes, Budapest, 1972, p. 331.
3. Leikis, D. I., J. Fiz. Him. **38**, 1964, p. 1833.
4. Constantinescu, M., Atanasiu, I. A., Metalurgia **XXVII**, nr. 4, 1975, p. 177.

* * *

brevet

COMPOZIŢII INSECTICIDE PENTRU COMBATEREA UNOR DĂUNĂTORI AI CULTURILOR

BREVET R.S.R. Nr. 57268

Se propune obţinerea de compoziţii insecticide sinergetice complexe pentru combaterea dăunătorilor din agricultură, conţinînd în calitate de substanţă activă un amestec de triclorfon şi lindan, într-un raport în greutate de 1 : 1 pînă la 4 : 1, amestecul sinergetic de substanţe active reprezentînd 40—64% din greutatea compoziţiei, împreună cu substanţe de suport, alese din grupa constituită din caolină, sulfat alcalin şi silice, şi un agent activ de suprafaţă în proporţie de 2% gr.

Avantajele compoziţiei insecticide constau în faptul că se obţine un domeniu larg de activitate insecticidă prin însumarea activităţilor triclorofonului (0,0-dimetil-(1 oxi-2,2,2,-tricloretilfosfanat) şi ale lindanului (hexaclorciclohexan), ceea ce permite reducerea preţului de cost al unor tratamente; previne apariţia fenomenului de rezistenţă; măreşte remanenţa amestecului, crescînd astfel eficacitatea în timp a insecticidului; evită pericolul acumulării unei mari cantităţi de reziduuri; are o toxicitate redusă faţă de om şi animale.

Dosar nr. 72627
Data înregistrării: 25.10.1972
Data publicării: 11.07.1974
Int.Cl.: A 01 n 9/00
Cl.: 45 l, 9/00
C.Z.U.: 632.951

Autori:
— Ing. Tudorel Baicu
— Biol. Rodica Georgescu
— Biol. Alexandru Alexandri jr.

Titular:
Combinatul chimic — Rîmnicu-Vîlcea

DORU CONSTANTINESCU,
CONSTANTIN FIROIU

Mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluții de H_2SO_4 cu oxidanți

D.C. 541.135.62:669.17

Some aspects of the anodic dissolution of iron in oxidating solutions, in the presence of the sulphuric acid have been studied. As a function of the potential applied, some layers with different physical and chemical properties, which influence both the passivating and the electrolytical polishing process are formed on the surface of iron.

Se consideră că în procesul lustruirii electrolitice a metalelor, pe suprafața acestora se formează două filme: primul film este solid, aderent pe metal, iar cel de-al doilea vîscos și mobil. Dacă prezența stratului vîscos este unanim acceptată [1, 2], acest strat putînd fi observat și vizual în cazul metalelor care formează ioni colorați, existența și natura primului strat constituie încă obiectul multor cercetări. Unii autori consideră că filmul vîscos s-ar găsi în contact cu metalul liber [3], iar alții susțin existența celui de-al doilea strat format fie de oxigenul sau anionii adsorbiți [4, 5], fie din oxizi sau săruri, cu grosimi de la un monostrat la cîțiva Angströmi [5, 6].

Pe baza unor determinări elipsometrice, tehnică care permite examinarea directă și in situ a suprafeței electrozilor supuși polizării, R e d d y și colaboratorii săi [7] au identificat cele două filme, primul avînd o grosime de cel puțin 40 Å, iar cel de-al doilea de 2 000—3 500 Å.

Se pare că în timpul lustruirii stratul solid suferă un proces continuu de dizolvare în electrolit și de refacere pe suprafața metalului [8, 9]. Raportul vitezelor acestor procese joacă un rol important în stabilirea proprietăților finale ale suprafeței lustruite. Protejarea filmului aderent de atacul chimic al soluției este realizată de pelicula vîscoasă.

V a l e e v și colaboratorii săi [10—12] au studiat mecanismul dizolvării fierului în soluții de electrolit, care conțin oxidanți, folosind atît metode electrochimice de investigație, cît și metode metalografice și fotoelectrochimice. Pe baza rezultatelor experimentale obținute s-a ajuns la concluzia că pe suprafața fierului, în soluții apoase de H_3PO_4 și CrO_3, apare o peliculă de oxizi, a cărei structură variază cu potențialul aplicat. În același sens s-a observat și o variație pronunțată a gradului de polizare în funcție de natura peliculei de oxizi.

De asemenea, este importantă observația lui L a l [13] care, pe baza a numeroase experiențe, a ajuns la concluzia că, în sistemele care produc lustruirea, perioada de descreștere a potențialului după întreruperea curentului de polarizare este foarte scurtă, în timp ce în soluțiile vîscoase, care nu produc lustruirea, această perioadă de cădere este mult mai lungă.

În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele obținute prin studierea mecanismului de dizolvare anodică a fierului într-un electrolit cu compoziția: H_2SO_4 12%, CrO_3 9%, H_3PO_4 68%, H_2O 11% gr. Această soluție a dat rezultate bune în procesul de lustruire electrochimică a oțelului OL 38.

Rezultate experimentale

În experiențele efectuate s-a folosit o celulă de electroliză obișnuită, cu un volum de circa 100 cm³. Anodul, confecționat din OL 38, a fost prelucrat mecanic în prealabil. Drept catod s-a folosit o plăcuță de platină. Curbele potențiodinamice s-au trasat cu ajutorul unui potențiostat PS 23 și al unui înregistrator Philips PM 8 120. Pentru înregistrarea variației potențialului în timp, după întreruperea curentului de polarizare, s-a folosit baza de timp Philips PM 9814. Viteza de variație liniară a potențialului a fost cuprinsă între 1,1 și 20 mV/s.

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare potențiodinamice la diferite viteze de variație a potențialului, la temperatura de 25°C. Valoarea potențialului staționar a fost de —360 mV. Valorile

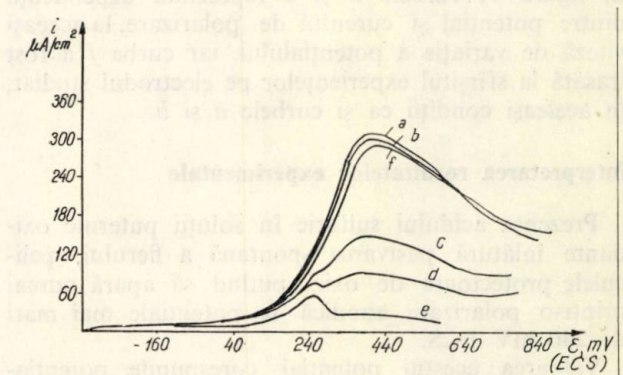


Fig. 1. Dependența dintre potențial și curent, la diferite viteze de variație a potențialului (mV/s):
a, b, f — 20; *c* — 6,6; *d* — 3,3; *e* — 1,1

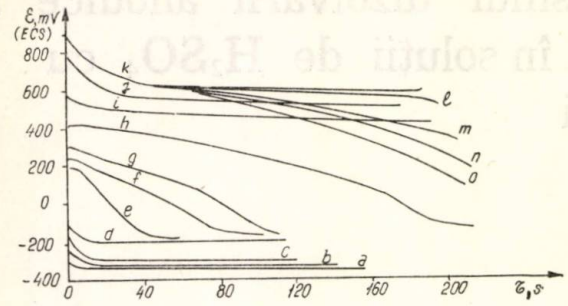


Fig. 2. Variaţia potenţialului de electrod în funcţie de timp, după întreruperea curentului de polarizare, la temperatura de 25°C. Electrodul a fost polarizat în prealabil la un potenţial de (mV):
$a = -300$; $b = -200$; $c = 0$; $d = 80$; $e = 160$; $f = 220$; $g = 280$; $h = 420$; $i = 560$; $j = 800$; $k = 920$; $l = 1600$; $m = 1700$; $n = 1800$; $o = 1900$.

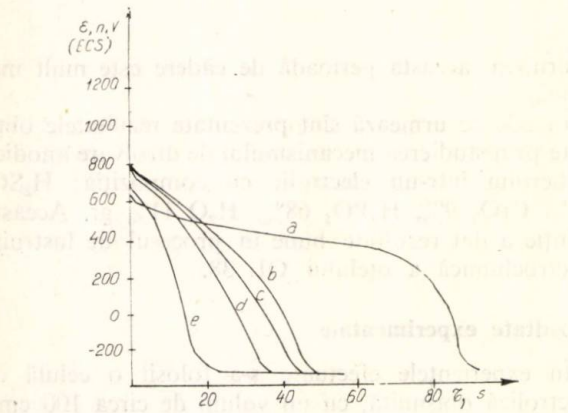


Fig. 3. Variaţia potenţialului de electrod în funcţie de timp, după întreruperea curentului de polarizare, la temperatura de 50°C. Electrodul a fost polarizat în prealabil la un potenţial de (mV):
$a = 800$; $b = 1\,200$; $c = 1\,400$; $d = 1\,600$; $e = 1\,800$.

potenţialelor sînt date în raport cu potenţialul electrodului de calomel saturat.

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate variaţiile potenţialelor în timp, după întreruperea curentului de polarizare, la temperatura de 25 şi, respectiv, 50°C.

Reproductibilitatea rezultatelor poate fi urmărită în figura 1; curbele *a* şi *b* reprezintă dependenţa dintre potenţial şi curentul de polarizare, la aceeaşi viteză de variaţie a potenţialului, iar curba *f* a fost trasată la sfîrşitul experienţelor pe electrodul studiat, în aceleaşi condiţii ca şi curbele *a* şi *b*.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Prezenţa acidului sulfuric în soluţii puternic oxidante înlătură pasivarea spontană a fierului, peliculele protectoare de oxizi putînd să apară numai printr-o polarizare anodică la potenţiale mai mari de 240 mV ECS.

Valoarea acestui potenţial corespunde potenţialului staţionar al fierului într-o soluţie conţinînd numai CrO_3 în concentraţie de 9%, fără acid sulfuric, în care fierul se găseşte în stare pasivă (fig. 4).

Odată cu micşorarea vitezei de variaţie a potenţialului, pe curbele de polarizare apare un al doilea maxim, la un potenţial de circa 240 mV, iar maximul apărut la potenţialul de 440 mV începe să fie estompat. La viteze ale variaţiei de potenţial mai mici decît 1,1 mV/s s-a constatat dispariţia totală a maximului din zona de potenţial 420—440 mV. Între cele două filme pasivante există diferenţe evidente; în primul rînd, curentul înregistrează o scădere mult mai pronunţată după maximul din zona de potenţial de 240 mV, fapt ce indică prezenţa unei pelicule mai stabile.

Diferenţele de comportare între cele două pelicule pot fi explicate, probabil, prin natura legăturilor dintre suprafaţa metalică şi ceilalţi componenţi care intră în formarea filmelor (oxigen şi eventual alţi anioni).

Curbele de cădere a potenţialelor în timp, după întreruperea curentului de polarizare, indică, de asemenea, unele modificări ale suprafeţei electrodului, distingîndu-se cîteva zone de comportament diferite. Dacă întreruperea curentului de polarizare se face după ce electrodul a fost menţinut 5 min la potenţiale cuprinse între —360 şi 160 mV (fig.2 *a*, *b*, *c*, *d*), deci în apropierea potenţialelor care duc la formarea filmului protector, se observă o cădere rapidă de potenţial în primele fracţiuni de secundă, după care potenţialul rămîne un timp îndelungat la valori constante, cu cîţiva zeci de milivolţi deasupra potenţialului staţionar. Dacă polarizarea se efectuează la valori mai mari de 160 mV (fig. 2 *e*, *f*, *g*, *h*), deci la un potenţial apropiat de maximul de pe curbele potenţiodinamice, potenţialele scad mult mai încet în timp, fapt ce indică apariţia unei pelicule protectoare chiar pe suprafaţa electrodului.

Interesant de remarcat este faptul că în această zonă de potenţial, imediat după întreruperea curentului de polarizare, potenţialul electrodului are tendinţa de a se deplasa spre valori mai pozitive.

La potenţiale cuprinse între 480 şi 1 500 mV ECS, după cum se observă şi din figura 2 (*i*, *j*, *k*), potenţialele scad foarte încet în timp, curbele fiind aproximativ asemănătoare şi uşor deplasate una faţă de alta. În această zonă de potenţial pelicula formată are evident o bună rezistenţă la atacul soluţiei, este probabil continuă şi are o grosime apreciabilă. La potenţiale mai mari de 1 500 mV ECS dependenţa potenţial—timp îşi schimbă brusc alura, înregistrîndu-se o cădere mai rapidă a potenţialelor (fig. 2, *l*, *m*, *n*, *o*)

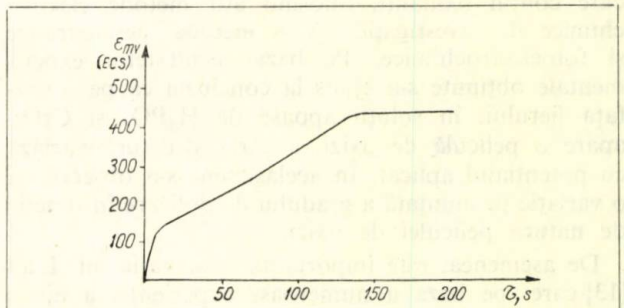


Fig. 4. Stabilirea potenţialului staţionar al electrodului de OL 38 în soluţie de anhidridă cromică 9% fără acid sulfuric.

Pelicula de oxizi este mai puțin stabilă la atacul soluției, fiind distrusă într-un timp mai scurt. Formarea bulelor de oxigen și acidularea stratului de electrolit din apropierea anodului, procese care au loc la potențiale mai mari de 1 500 mV, sînt probabil cauzele care duc la distrugerea peliculei de oxizi. Filmul de oxid este în principal distrus pe proeminențele cele mai fine, care, prin polarizare anodică, sînt dizolvate. Această afirmație se bazează pe cercetarea gradului de luciu al suprafețelor metalice; numai electrozii polarizați la potențiale mai mari de 1 500 mV prezintă o suprafață lucioasă.

Influența temperaturii, după cum se observă din figura 3, determină o cădere mai rapidă a potențialelor în timp. Este evident că acest fenomen se datorește micșorării stabilității chimice și mecanice a peliculei de oxizi, agresivității mai pronunțate a electrolitului, micșorării grosimii filmului vîscos protector etc. Creșterea temperaturii modifică raportul dintre vitezele de formare și de distrugere a filmului aderent. La temperaturi joase, cînd viteza de formare a peliculei de oxizi este cu mult mai mare decît viteza procesului de dizolvare, există posibilitatea ca pelicula să atingă grosimi apreciabile, caz în care procesul de lustruire poate fi complet întrerupt. După cum rezultă din cele expuse, optimizarea raportului vitezelor celor două procese se face prin variația potențialului de electrod și a temperaturii de lucru.

Concluzii

Din cele arătate cu privire la comportarea fierului în soluții de acid sulfuric în prezența oxidanților, rezultă că în timpul polarizării anodice, în funcție de potențial și de timpul de polarizare, pe suprafața fierului apar cel puțin trei tipuri de compuși între fier și oxigen.

a. La un potențial de aproximativ 140 — 180 mV, în cazul unei polarizări prelungite, se formează un film aderent, continuu și probabil suficient de gros, care determină pe curbele de polarizare un maxim pronunțat. Din curbele de cădere a potențialului în timp rezultă că acest film continuă să se consolideze, probabil, prin îngroșare, pînă la potențialul de aproximativ 500 mV. În zona de potențial de 500—1 500 mV filmul de oxid nu suferă modificări esențiale.

b. În cazul unei polarizări rapide, filmul de oxid nu are timp să se formeze pînă la potențialul de 140 mV, pe curba $i - \varepsilon$ înregistrîndu-se un maxim la potențiale mai mari, de aproximativ 400 mV. Este probabil ca acest film să fie format dintr-unul sau cîteva straturi de oxigen adsorbit, putîndu-se astfel explica atît valoarea ridicată a curentului de dizolvare, cît și caracterul slab protector al peliculei formate. La micșorarea vitezei de variație a potențialului cele două maxime coexistă, ceea ce indică începerea formării unui oxid la potențialul de 140 mV, care, însă, probabil, nu acoperă toată suprafața, sau este poros sau are o grosime prea mică.

c. La viteze mici ale variației potențialului sau în regim staționar se formează stratul de oxizi, influența oxigenului adsorbit fiind total estompată.

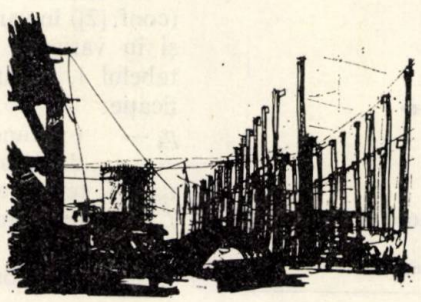
Tendința de consolidare a filmului de oxizi, fie prin îngroșare, fie prin modificarea legăturilor chimice dintre fier și oxigen, explică satisfăcător ușoara creștere a potențialului de electrod în primele secunde de după întreruperea curentului de polarizare, la potențiale din zona 160—360 mV. În această zonă de potențial este posibilă apariția unor compuși ai fierului cu oxigenul formați atît din oxigen adsorbit, cît și dintr-un film superficial subțire de oxid, deoarece potențialele sînt situate între potențialul începerii formării peliculei de oxizi și cel al formării stratului continuu de oxigen adsorbit.

Nu este exclus ca la formarea peliculelor pasivante să participe și alți ioni din soluție, nu numai oxigenul, mai ales dacă se ține seamă de valorile scăzute ale potențialelor de formare a acestor pelicule. Astfel, ar fi posibil ca la potențiale mai electronegative să apară o peliculă de sulfat, pentru a cărei formare este necesar un timp mai îndelungat sau o concentrație mai mare de ioni feroși la suprafața anodului.

Interesant de remarcat că Oliver [14] studiind procesul de dizolvare anodică a oțelurilor fier-crom în soluție de H_2SO_4 găsește, de asemenea, două maxime pe curba de polarizare. Cel de-al doilea maxim, format la potențiale mai electropozitive, se estompează odată cu creșterea concentrației oțelului în crom, dispărînd total la o concentrație de 18% Cr.

Bibliografie

1. Hoar, T. P., Modern Aspects of Electrochemistry, **2**, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 262.
2. Jacquet, P., Metal Rev., **1**, 1956, p. 157.
3. Allen, J. A., Trans. Faraday Soc., **48**, 1952, p. 273.
4. Darmois, E., Epelboin, T., Amine, D., Compt. Rend. **231**, 1950, p. 1 222.
5. Tarașev, A. T., Vozdvizhenski, G. S., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **114**, 1957, p. 358.
6. Reddy, A. K., Bockris, J. O'M., Nat. Bur. Std., Misc. Publ., **256**, 1964, p. 229.
7. Novak, M., Reddy, A. K., Wroblowa, H., J. Electrochem. Soc., **117**, nr. 5, 1970, p. 733.
8. Tegart, W. J., Vines, R. G., Rev. Met., **48**, 1951, p. 245.
9. Feliv, S., Serra, M., Comptes Rendus de la 6e réunion, Comité Ind. de thermodyn. et de Cin. Electrochim., Poitiers, 1954, p. 483.
10. Valeev, A. S., Civala, M. A., Electrochim., **5**, nr. 6, 1969, p. 655.
11. Valeev, A. S., Civala, M. A., Electrochim., **4**, nr. 6, 1968, p. 682.
12. Gorbaceva, A. M., Valeev, A. S., Electrochim., **6**, nr. 8, 1970, p. 661.
13. Lal, H., Symposium on Electroplating and metal finishing, Nat. Met. Lab. India, 1952, p. 245.
14. Oliver, R., Teză, Leyden, 1955.



VIRGIL PAMFIL

Schimbător de căldură tubular cu manta dublă

D.C. 621.565.94

The paper presents a modified construction of the tubular heat exchanger which improves the thermal stress state of the equipment.

La schimbătoarele de căldură tubulare, diferența de temperatură determină dilatarea diferită a fasciculului de țevi și a mantalei și, în consecință, apariția unor eforturi suplimentare care trebuie luate în considerație la proiectare.

Eliminarea completă a acestor eforturi nu este posibilă chiar dacă se prevăd compensatoare de dilatare sau se adoptă soluția constructivă cu cap flotant. Deci este de dorit ca în toate cazurile în care dilatările sînt importante să se acționeze direct și asupra cauzei care le provoacă, adică reducerea diferenței de temperatură.

În domeniul de temperaturi în care caracteristicile de rezistență ale materialelor se înrăutățesc sensibil cu temperatura, un alt deziderat major urmărit în proiectarea schimbătoarelor de căldură îl constituie reducerea temperaturii de lucru a celor mai solicitate elemente de rezistență.

Ambele deziderate sînt satisfăcute de către schimbătorul de căldură cu manta dublă, a cărui soluție constructivă a fost concepută de autor și prezentată în figura 1.

Spațiul intertubular este delimitat de mantaua interioară *(1)*, care nu este altceva decît o șicană circulară concentrică cu mantaua de rezistență *(2)*.

Fluidul din spațiul intertubular spală suprafața mantalei de rezistență, conferindu-i o temperatură practic egală cu temperatura sa, la ieșirea din schimbătorul de căldură.

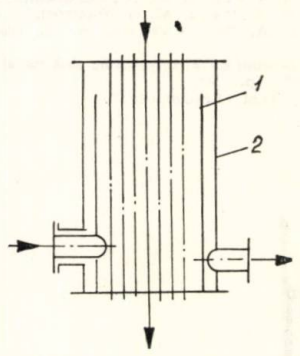


Fig. 1. Schema constructivă a schimbătorului de căldură cu manta dublă:
1 — manta interioară; *2* — manta de rezistență.

În acest fel, în toate cazurile, diferența de dilatare dintre țevi și mantaua de rezistență se reduce corespunzător, datorită modificării temperaturii mantalei.

Cînd din considerente tehnologice fluidul cald trebuie să circule în spațiul intertubular, prin noua construcție se realizează concomitent atît reducerea diferenței de dilatare dintre țevi și manta, cît și reducerea temperaturii de lucru a mantalei de rezistență.

În astfel de situații și la temperaturi de lucru ridicate ale fluidului din spațiul intertubular, schimbătorul de căldură cu manta dublă capătă o valoare practică deosebită.

Caz de proiectare

În spațiul tubular circulă fluidul rece, care se încălzește de la 500 la 650° C, iar în spațiul intertubular, fluidul cald, care se răcește de la 850 la 700° C.

Presiunea de calcul în ambele spații este de 1,5 daN/cm².

În urma calculului de dimensionare tehnologică, rezultă ca necesar un număr de 1 471 țevi cu diametrul exterior de 38 mm, grosimea peretelui de 2,6 mm și lungimea de 3 m.

Dispunerea acestora în pas triunghiular duce la un diametru interior al mantalei de 2 000 mm.

În varianta de construcție cu manta dublă, pentru a nu modifica diametrul mantalei de rezistență și a păstra neschimbată suprafața de transfer, lungimea fasciculului tubular se mărește de la 3 la 3,75 m, deoarece numărul de țevi se reduce corespunzător la 1 177.

Materialul de construcție ales este: W 1 4828 (oțel austenitic termorezistent X 15 Cr Ni Si 20.12).

Rezultatele calculului de dimensionare mecanică (conf. [2]) în varianta de construcție clasică (varianta 1) și în varianta nouă (varianta 2) sînt prezentate în tabelul 1, notațiile folosite avînd următoarea semnificație:

p_i — presiunea de probă în spațiul intertubular, daN/cm²;
t_m — temperatura de calcul a mantalei, °C;
f_m — rezistența admisibilă în manta la temperatura de calcul, pentru 100 000 ore de funcționare, daN/cm²;

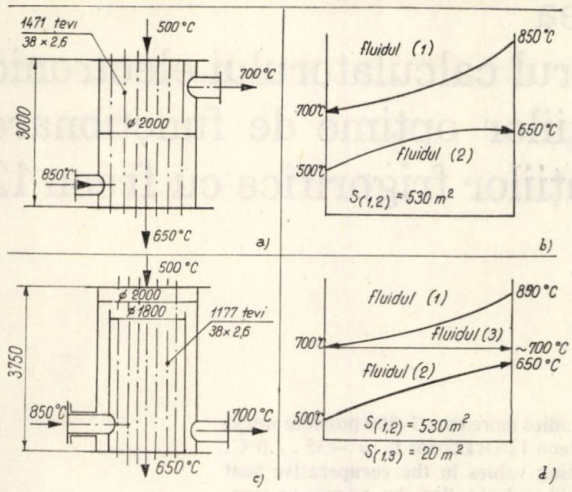


Fig. 2. Caz de proiectare:
a, *b* — schema constructivă şi diagrama de transfer în varianta clasică;
c, *d* — schema constructivă şi diagrama de transfer în noua variantă

Tabelul 1

Varianta de calcul	p_i	t_m	f_m	Δl	s_m
1	82	850	35	11	45
2	27	700	107	8	16

Δl — diferenţa de dilatare dintre ţevi şi manta, mm;
s_m — grosimea mantalei de rezistenţă, mm.

Schema constructivă şi diagrama de transfer în cele două variante, pentru cazul de proiectare considerat, se prezintă în figura 2.

Compararea rezultatelor este elocventă dacă se are în vedere că schimbătorul de căldură, asigurînd o durată de funcţionare egală, poate îndeplini, şi într-un caz şi în celălalt, performanţele de proces pentru care a fost proiectat.

Se poate uşor constata că transferul termic în sens invers al fluidului cald (prin mantaua interioară), este neglijabil atît datorită raportului mare dintre suprafaţa ţevilor şi a mantalei, cît şi diferenţei mai mici de temperatură în zona de transfer invers.

Aşa cum rezultă din diagrama din figura 2 *d*, transferul principal de căldură are loc între fluidul (1) şi (2) printr-o suprafaţă (a ţevilor) $S_{(1,2)} = 530$ m², la o diferenţă de temperatură medie $\Delta t_{m\ (1,2)} = 132°$ C, în timp ce transferul de căldură secundar (în sens invers) se produce între flluidul (1) şi (3) printr-o suprafaţă (a mantalei interioare) de numai $S_{(1,3)} = 20$ m² şi la o diferenţă de temperatură medie de numai $\Delta t_{m(1,3)} = 75°$ C.

Presupunînd aceiaşi coeficienţi de transfer termic, rezultă că transferul secundar de căldură reprezintă numai 2%, faţă de transferul principal.

Realizarea, însă, a schimbătorului de căldură în varianta de construcţie clasică prezintă dificultăţi importante de ordin tehnic, eventual chiar de nerezolvat (de exemplu, execuţia unui compensator de dilatare capabil să preia o deformare de 11 mm şi să reziste la o presiune de probă de 82 daN/cm²).

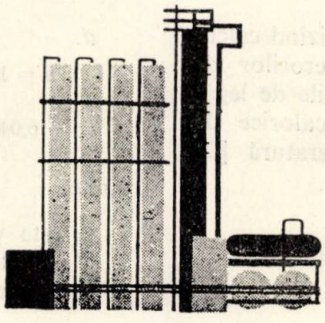
În acelaşi timp, din punct de vedere economic, soluţia este oneroasă şi poate anula avantajele scontate ale instalaţiei în ansamblu.

Concluzii

1. La adoptarea soluţiei constructive a schimbătorului de căldură cu manta dublă, transferul termic invers în spaţiul intertubular este neglijabil şi cu atît mai mic, cu cît raportul dintre diametrul mantalei şi lungimea ţevilor este mai mare.
2. Schimbătorul cu manta dublă reduce în toate cazurile diferenţa de dilatare dintre ţevi şi manta.
3. Schimbătorul de căldură cu manta dublă reduce concomitent atît diferenţa de dilatare dintre ţevi şi manta, cît şi temperatura de lucru a mantalei de rezistenţă, în cazurile în care fluidul cald circulă în spaţiul intertubular.
4. Concluziile se menţin şi în cazul schimbătoarelor de căldură cu mai multe treceri în spaţiul tubular sau cu şicane transversale în spaţiul intertubular.
5. Concluziile se menţin, de asemenea, indiferent de poziţia de montaj a schimbătorului de căldură (verticală sau orizontală).

Bibliografie

1. Constantinescu, A., Rotenstein, B., Laşcu-Simion, N. Fluajul metalelor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
2. * * * Prescripţii tehnice ISCIR C_4 — 73, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974.



SAVA PORNEALĂ

Stabilirea cu ajutorul calculatorului electronic a condițiilor optime de funcționare a instalațiilor frigorifice cu freon 12

D.C. 621.57: 681.3

By means of the electronic computer, the author studies more than 1,000 possible working variants of the installation in a gradient with freon 12 (R12) for $t_0 = -35 \ldots .0°C$, $t_k = 25 \ldots 40°C$ and different vapours overheating values in the recuperative heat exchanger. The influence was also studied of liquid undercooling due to vapour overheating in the case of the two-gradient installation.

The calculus has been made by using the tharmodynamic functions connecting the thermic and caloric state parameters. A series of adimensional rations which allow a general solution of the problem have been introduced and calculated. The advantage of the method used consists in the possibility of rapidly studying a great number of possible variants and avoiding the timeconsuming and imprecise calculus based on the diagrams.

În ultimul timp s-au descoperit foarte mulți agenți frigorifici, ceea ce permite înlocuirea amoniacului (care are o serie de dezavantaje) în special prin freoni. Dintre aceștia, freonul 12 (R12), care prezintă avantaje ca agent frigorific, începe să fie utilizat tot mai mult.

Instalațiile frigorifice cu freoni, deci, și cele cu R12, față de cele cu amoniac, prezintă unele particularități, printre care faptul că sînt echipate cu schimbătoare de căldură de tip recuperativ între vapori și condens. În această lucrare se evidențiază importanța acestor aparate în cazul instalațiilor într-o treaptă și în două trepte de comprimare, utilizînd ca agent frigorific freonul 12.

Pentru fiecare schimbător de căldură de tip recuperativ se poate scrie cîte o singură ecuație de bilanț energetic, care introduce două necunoscute și, deci, apar atîtea grade de libertate cîte asemenea aparate există în instalație [5]. În mod obișnuit se poate alege un număr de parametri egal cu numărul aparatelor și se poate studia astfel influența acestora asupra performanțelor instalației.

Parametrii respectivi pot lua valori compatibile cu sensul fizic al problemei, în anumite domenii. Pentru un pas mic al parametrilor, rezultă un număr foarte mare de variante posibile, iar calculul acestora pe baza diagramei $p - h$ și a tabelelor cere un volum de muncă extraordinar de mare și, în plus, este imprecis, datorită erorilor de citire, care pot modifica complet rezultatele reale.

Autorul a rezolvat aceste probleme utilizînd calculatorul electronic, iar pentru evitarea erorilor de citire din diagrame au fost folosite ecuațiile de legătură dintre diferite mărimi termice și calorice de stare ale freonului 12, publicate în literatură [2], și anume:

a.

$$\ln (p/p_{cr}) = (T_{cr}/T)(-6{,}64555\,\theta + 3{,}4589\,\theta^2 - 13{,}774\,\theta^3 + 25{,}476\,\theta^4 - 21{,}92\theta^5) \quad (1)$$

în care:

$p_{cr} = 41{,}482$ bari (presiunea critică);
$T_{cr} = 385{,}15$ K (temperatura critică);
$\theta = 1 - T/T_{cr}$ (2)

Ecuația (1) este valabilă pentru valori cuprinse între $t = -100\,°C$ și punctul critic.

b. Densitatea în starea lichidă ρ', corespunzător temperaturii de saturație pentru $-120°C < t < +95°C$, se determină cu ecuația:

$$\rho'/\rho_{cr} = 1{,}07244 + 3{,}30596\,\theta^{1/2} - 1{,}95871\,\theta + 1{,}36942\,\theta^{3/2} \quad (3)$$

unde $\rho_{cr} = 0{,}55809$ kg/dm³ este densitatea critică, iar mărimea θ se determină cu ecuația (2).

În domeniul de vapori saturați, uscați și supraîncălziți există următoarele funcții termodinamice $v = v(T, p)$, $h = h(T, p)$ și $s = s(T, p)$

c.

$$v = 0{,}343782\frac{T}{p}\left[1 + \sqrt{1 + 2030{,}7\,\frac{p}{T^2}\left(1 - \frac{1241{,}7}{T}\right)}\right] \quad (4)$$

În ecuația (4) se introduc p (bari), T (K) și rezultă v (dm³/kg).

d.

$$h = 189{,}20 + 0{,}141294\,T + 1{,}04335 \cdot 10^{-3} T^2 - 6{,}04099 \cdot 10^{-7} T^3 + \frac{1}{v}\left(48 - \frac{89{,}4 \cdot 10^3}{T}\right) \quad (5)$$

unde:

v este volumul specific, dm³/kg;
T — temperatura absolută, K;
h — entalpia, kJ/kg.

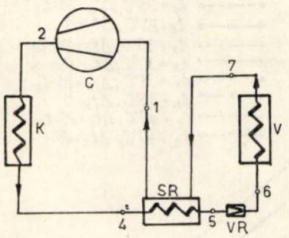


Fig. 1. Schema instalației.

e.

$$s = 1{,}1658 + 2{,}0867 \cdot 10^{-3}\, T - 9{,}06149 \cdot 10^{-7}\, T^2 + \\ + 0{,}0725379 \ln T + 0{,}0687563 \ln v - \frac{29{,}8 \cdot 10^3}{v \cdot T^2} \qquad (6)$$

Ecuațiile (4), (5) și (6) sînt valabile în domeniul de vapori pentru $t \leqslant 150\,^{\circ}C$ și pentru $v \geqslant 7{,}7$ dm³/kg.

f. Entalpia lichidului saturat se determină cu ecuația lui Clapeyron-Clausius:

$$h' = h'' - T(v'' - v')\frac{dp}{dT} \cdot \frac{1}{10} \qquad (7)$$

în care h''(kJ/kg) și v'' (dm³/kg) — entalpia și, respectiv, volumul specific al vaporilor saturați uscați la temperatura T (K) se determină cu ecuațiile (5) și (4), iar derivata $\frac{dp}{dT}$ se calculează din ecuația (1) și are următoarea expresie:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{p}{T}\ln\left(\frac{p}{p_{cr}}\right) - \frac{p}{T}(-6{,}64555 + 6{,}9178\,\theta - \\ - 41{,}322\,\theta^2 + 101{,}904\,\theta^3 - 109{,}60\,\theta^4) \qquad (8)$$

Se vor utiliza aceste ecuații pentru studiul instalației într-o treaptă și în două trepte de comprimare.

1. Analiza instalației într-o treaptă

În figura 1 se prezintă schema de principiu a instalației frigorifice într-o treaptă, iar în figura 2 se reprezintă procesul teoretic în diagrama $p - h$ (presiune-entalpie).

Se pot urmări transformările care au loc;

- 1—2 — comprimarea adiabatică reversibilă (s=ct.) în compresorul C.
- 2—4 — răcirea și condensarea la p_k=ct. în condensatorul K.
- 4—5 — subrăcirea condensului la p_k=ct. în subrăcitorul SR.
- 5—6 — laminarea agentului lichid (h=ct). în ventilul de laminare VR.
- 6—7 — vaporizarea agentului la p_0=ct. în vaporizatorul V.
- 7—1 — supraîncălzirea vaporilor la p=ct. în schimbătorul de căldură SR.

Deci, subrăcirea lichidului în SR se realizează pe seama vaporilor care se supraîncălzesc. Din ecuația de bilanț termic pe SR, și anume:

$$h_1 - h_7 = h_4 - h_5 \quad \text{sau} \quad C_{p_{vap}}(t_1 - t_7) = C_l(t_4 - t_5) \qquad (9)$$

avîndu-se în vedere faptul că între căldurile specifice ale vaporilor $C_{p_{vap}}$ și lichidului C_l există o legătură aproximativă, de forma:

$$C_{p_{vap}} \approx 0{,}5C_l, \text{ rezultă că } t_1 - t_7 \approx 2(t_4 - t_5)$$

Deoarece $t_1 \leqslant t_k$ și $t_5 \geqslant t_0$, rezultă că este mai indicat să se aleagă ca parametru supraîncălzirea vaporilor $\Delta t_s = t_1 - t_7$, astfel încît $t_1 \leqslant t_k$, în care caz condiția $t_5 > t_0$ este îndeplinită cu siguranță.

Studiul s-a efectuat pentru diferite valori ale temperaturii de vaporizare t_0 ($-35\,^{\circ}C \leqslant t_0 \leqslant 0\,^{\circ}C$), pentru diferite valori ale temperaturii de condensare t_k ($25\,^{\circ}C \leqslant t_k \leqslant 40\,^{\circ}C$) și, de asemenea, pentru diferite valori posibile ale supraîncălzirii vaporilor $\Delta t_s = t_1 - t_7$, începînd de la $\Delta t_s = 0$ (în care caz $t_1 = t_7$ și, deci, lipsește aparatul SR), pînă la $\Delta t_s = 20 - t_0$ în cazul cînd $t_k = 20\,^{\circ}C$ și $\Delta t_s = 25\,^{\circ}C - t_0$, pentru $t_k = 30$; 35 și $40\,^{\circ}C$.

Pentru un pas de 5 grade pentru fiecare dintre cele trei mărimi citate (t_0, t_k și Δt_s), rezultă peste 1 000 de situații posibile.

Utilizîndu-se ecuațiile prezentate se determină parametrii de stare pentru stările 1, 3, 4, 5 și 7. O problemă mai dificilă o constituie determinarea parametrilor corespunzători stării 2, în care se cunosc presiunea de condensare p_k și entropia $s_2 = s_1$. Din sistemul de ecuații (4) și (6) se determină v_2 și T_2, folosind metoda lui Newton. Cu ajutorul ecuației (5) se calculează apoi h_2.

În figura 3 este redată schema logică de calcul al instalației într-o treaptă. Au fost calculate valorile următoarelor mărimi:

1. Lucrul mecanic specific, corespunzător comprimării adiabate, $l = h_2 - h_1$ și capacitatea frigorifică specifică $q_0 = h_7 - h_5$. În figura 4 se reprezintă curbele de variație a acestor mărimi în cazul supraîncălzirii maxime (curbele punctate) și în cazul-limită cînd $\Delta t_s = 0$ (curbele q_{oL} și l_L, reprezentate cu linie continuă), în funcție de t_0 și t_k. Valorile mărimilor q_0 și l pentru o anumită supraîncălzire Δt_s se pot obține printr-o interpolare liniară.

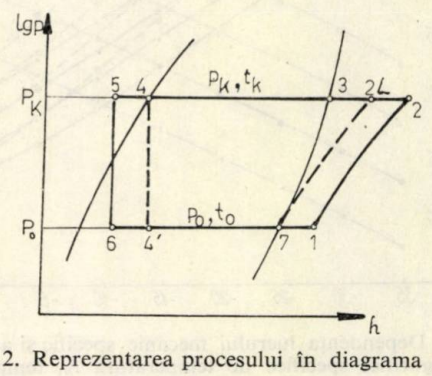


Fig. 2. Reprezentarea procesului în diagrama $p - h$.

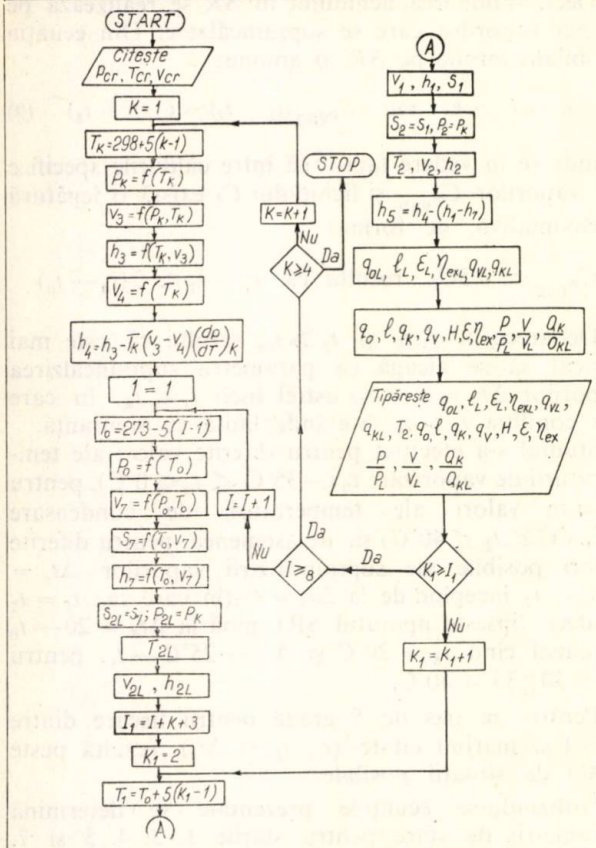


Fig. 3. Schema logică de calcul al instalaţiei într-o treaptă.

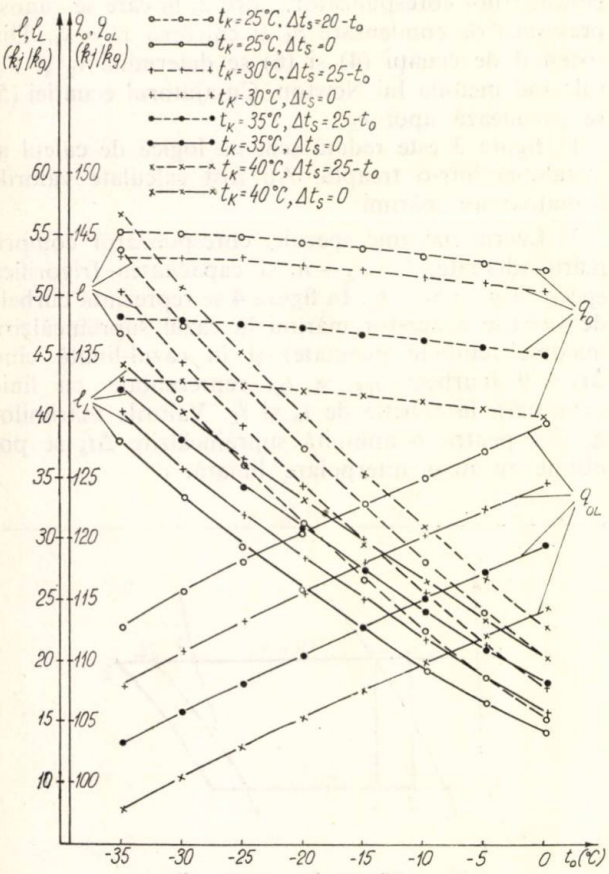


Fig. 4. Dependenţa lucrului mecanic specific şi a capacităţii frigorifice specifice de temperatura t_o, temperatura de condensare t_k şi supraîncălzirea vaporilor Δt_s.

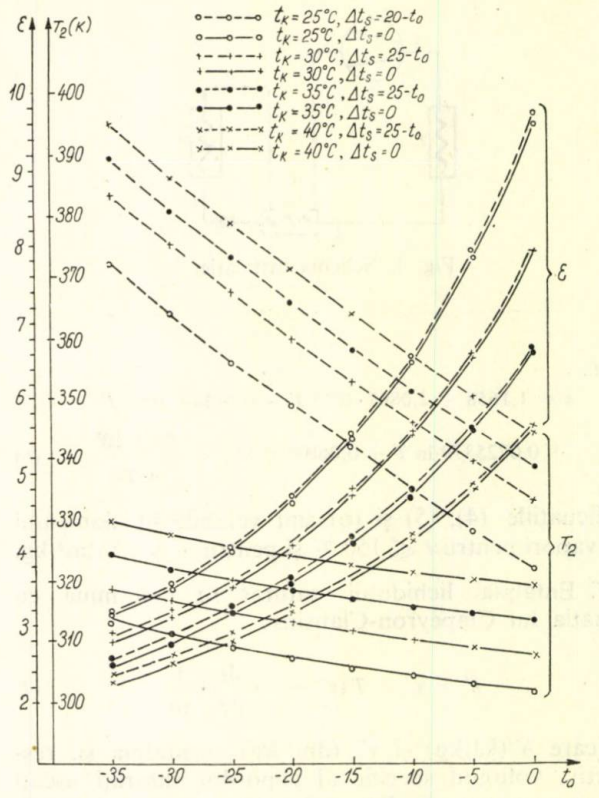


Fig. 5. Dependenţa eficienţei frigorifice ε şi a temperaturii T_2 de temperatura t_o, temperatura de condensare t_k şi supraîncălzirea Δt_s.

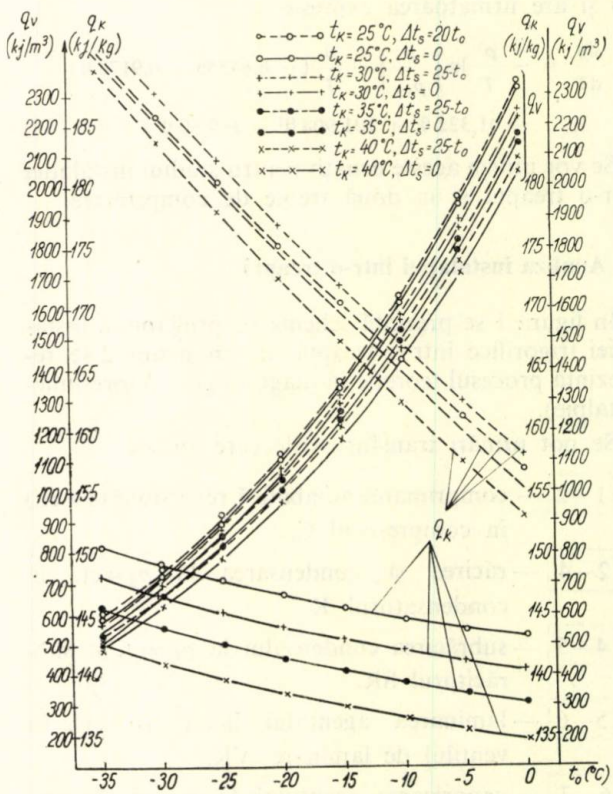


Fig. 6. Dependenţa capacităţii frigorifice volumice specifice q_v (kJ/m³) şi a sarcinii termice specifice a condensatorului q_k(kJ/kg) de temperatura de vaporizare t_o, temperatura de condensare t_k şi supraîncălzirea vaporilor Δt_s.

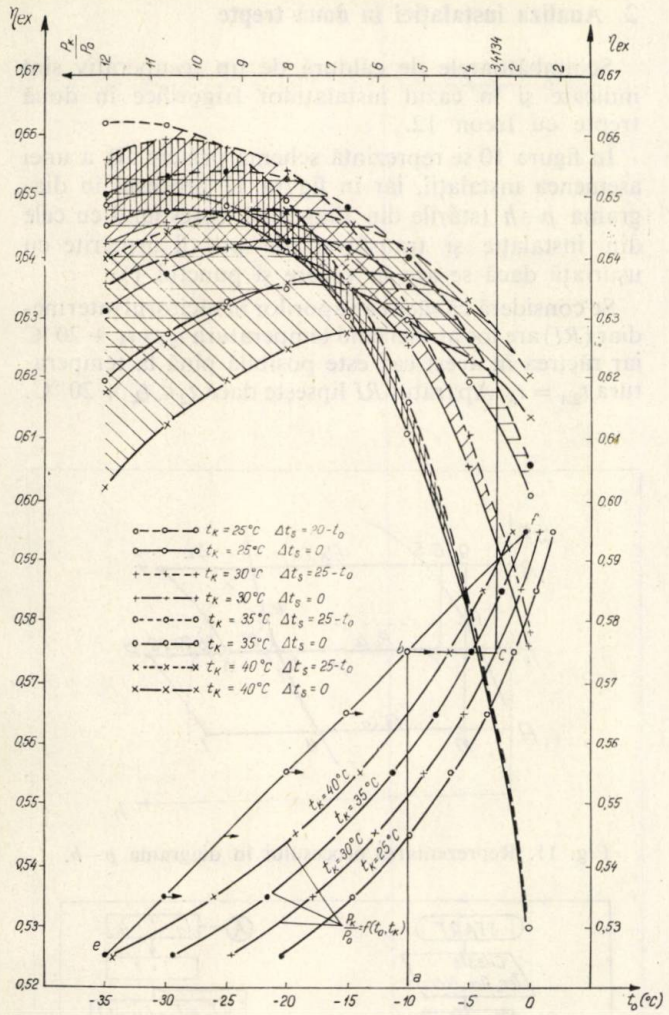


Fig. 7. Dependența randamentului exergetic de temperatura de vaporizare t_o, temperatura de condensare t_k și supraîncălzirea vaporilor Δt_s. Variația raportului de comprimare.

2. Eficiența frigorifică a ciclului teoretic $\varepsilon = q_0/l$ și temperatura T_2 la finele comprimării adiabate sînt reprezentate în figura 5 în funcție de t_0, t_k pentru $\Delta t_s = 0$ și $(\Delta t_s)_{max}$.

3. Capacitatea frigorifică volumică specifică $q_v = q_0/v_1$ și sarcina termică specifică a condensatorului $q_k = h_2 - h_4$ au fost calculate și reprezentate grafic în figura 6 ca funcții de t_0 și t_k pentru $\Delta t_s = 0$ și $(\Delta t_s)_{max}$.

4. Raportul de comprimare $H = p_k/p_o$, corespunzător limitelor destul de largi pentru t_0 și t_k, s-a reprezentat grafic în figura 7 ca funcție de t_o și t_k. Se vor lua în seamă numai acele valori ale raportului de comprimare care se pot realiza în practică.

Valoarea mărimii H se poate determina astfel: de exemplu, pentru $t_o = -10$ °C, din punctul a se ridică o verticală pînă la intersecția dreptei ef în punctul b, de unde se duce orizontala pînă la intersecția curbei t_k (de ex. $t_k = 30$ °C) în punctul c. Verticala din c determină punctul d căruia îi corespunde $H = 3{,}4134$. În aceeași figură s-a reprezentat și variația randamentului exergetic $\eta_{ex} = \varepsilon (T_a - T_o)/T_o$ în funcție de t_0, t_k și Δt_s.

5. Pentru aprecierea importanței schimbătorului de căldură SR, s-a făcut comparație între instalația în care există acest aparat și se pot realiza diferite grade de supraîncălzire $\Delta t_s = t_1 - t_7$ și instalația la care lipsește acest aparat, și deci $\Delta t_s = 0$ (cazul-limită), considerînd aceeași capacitate frigorifică. În acest sens s-au introdus și s-au calculat valorile pentru următoarele rapoarte adimensionale:

— raportul puterilor:

$$\frac{P}{P_L} = \frac{m(h_2 - h_1)}{m_L(h_{2L} - h_7)} = \frac{Q_o}{h_7 - h_5} \cdot \frac{h_7 - h_4}{Q_{oL}} \cdot \frac{h_2 - h_1}{h_{2L} - h_7} = \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_5} \cdot \frac{h_2 - h_1}{h_{2L} - h_7} \quad (10)$$

Acest raport s-a reprezentat grafic în figura 8 în funcție de t_0, t_k pentru $(\Delta t_s)_{max}$;

— raportul volumelor aspirate se calculează cu relația:

$$\frac{V}{V_L} = \frac{mv_1}{m_L \cdot v_7} = \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_5} \cdot \frac{v_1}{v_7} \quad (11)$$

și s-a reprezentat grafic în figura 9;

— raportul sarcinilor termice ale condensatorului:

$$\frac{Q_k}{Q_{kL}} = \frac{q_k \cdot m}{q_{kL} \cdot m_L} = \frac{h_2 - h_4}{h_{2L} - h_4} \cdot \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_5} \quad (12)$$

Practic, acest raport rămîne constant și egal cu 1 și nu s-a mai reprezentat grafic.

Din analiza figurilor 4—9 se desprind următoarele concluzii:

a. Lucrul mecanic specific se mărește odată cu creșterea supraîncălzirii și a temperaturii de condensare și cu scăderea temperaturii de vaporizare.

b. Capacitatea frigorifică specifică se mărește odată cu creșterea supraîncălzirii și a temperaturii de vaporizare și cu scăderea temperaturii de condensare.

c. În condițiile de lucru date (t_o și t_k fixate), eficiența frigorifică ε (fig. 5) și randamentul exergetic η_{ex} (fig. 7) cresc odată cu creșterea supraîncălzirii. Din figura 7 se observă că această creștere este mai pronunțată la temperaturi de condensare mai ridicate și de vaporizare mai scăzute.

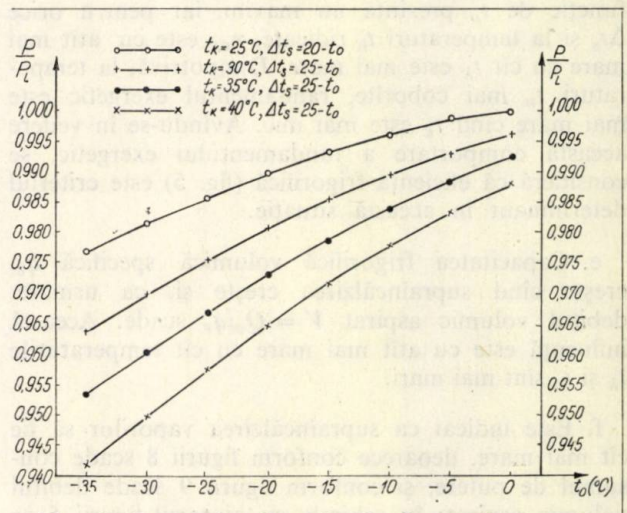


Fig. 8. Raportul adimensional al puterilor corespunzător supraîncălzirii maxime.

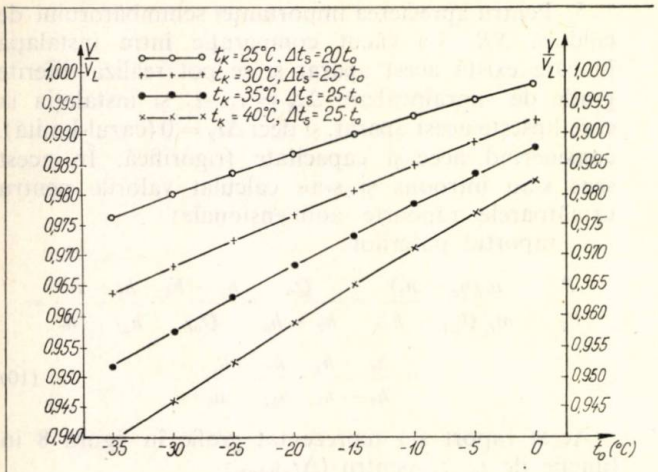


Fig. 9. Raportul adimensional al volumelor aspirate corespunzător supraîncălzirii maxime.

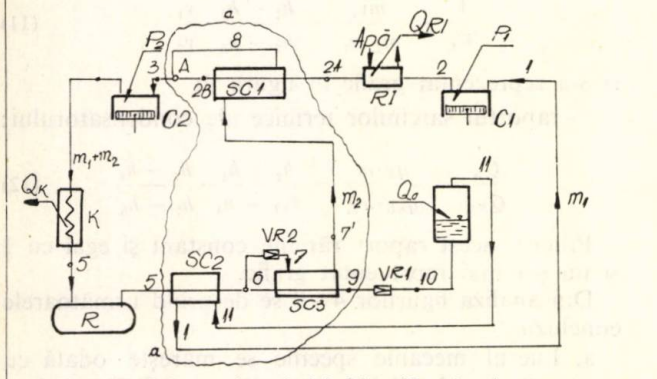


Fig. 10. Schema instalației frigorifice în două trepte cu freon:
K — condensator; V — vaporizator; C_1 și C_2 — compresoare; R — rezervor; RI — răcitor intermediar; SC_1, SC_2 și SC_3 — schimbătoare de căldură; $VR1$ și $VR2$ — ventile de laminare.

d. Eficiența frigorifică scade continuu cînd t_0 scade și t_k crește. În schimb, randamentul exergetic în aceste condiții se comportă cu totul diferit; pentru t_k = const. și Δt_s = const, randamentul exergetic ca funcție de t_o prezintă un maxim, iar pentru orice Δt_s și la temperaturi t_0 ridicate, η_{ex} este cu atît mai mare cu cît t_k este mai mare. Dimpotrivă, la temperaturi t_o mai coborîte, randamentul exergetic este mai mare cînd t_k este mai mic. Avîndu-se în vedere această comportare a randamentului exergetic, se consideră că eficiența frigorifică (fig. 5) este criteriul determinant în această situație.

e. Capacitatea frigorifică volumică specifică q_v, crește cînd supraîncălzirea crește și, ca urmare, debitul volumic aspirat $V = Q_o/q_v$ scade. Această influență este cu atît mai mare cu cît temperaturile t_k și t_o sînt mai mari.

f. Este indicat ca supraîncălzirea vaporilor să fie cît mai mare, deoarece conform figurii 8 scade consumul de putere, și conform figurii 9 scade debitul volumic aspirat; în schimb, cu ajutorul figurii 5 se va urmări ca temperatura t_2 să nu depășească o valoare-limită admisibilă.

2. Analiza instalației în două trepte

Schimbătoarele de căldură de tip recuperativ sînt indicate și în cazul instalațiilor frigorifice în două trepte cu freon 12.

În figura 10 se reprezintă schema principială a unei asemenea instalații, iar în figura 11 procesul în diagrama $p-h$ (stările din diagramă corespund cu cele din instalație și transformările pot fi urmărite cu ușurință dacă se are în vedere și punctul 1).

Se consideră că răcirea vaporilor în răcitorul intermediar (RI) are loc atunci cînd temperatura $t_2 > t_k + 20\,°C$ iar răcirea în acest caz este posibilă pînă la temperatura $t_{2A} = t_k$. Aparatul RI lipsește dacă $t_2 \leqslant t_k + 20\,°C$.

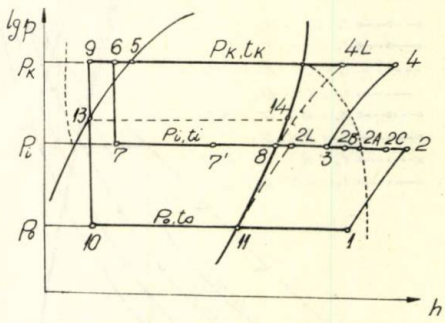


Fig. 11. Reprezentarea procesului în diagrama $p-h$.

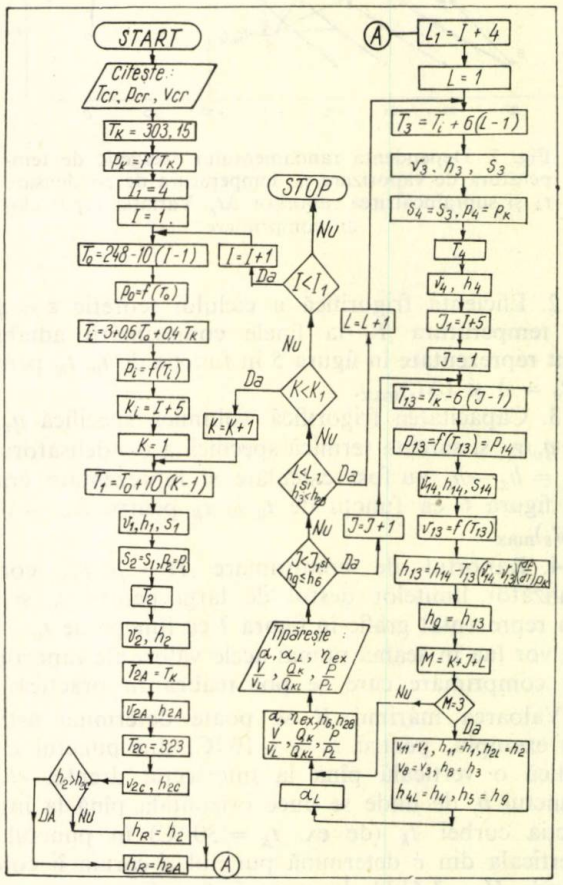


Fig. 12. Schema logică de calcul al instalației în două trepte.

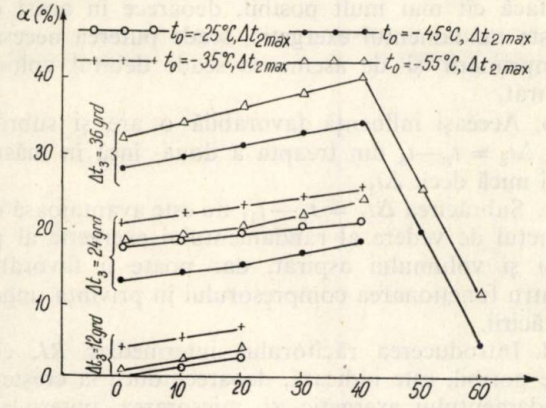


Fig. 13. Variația raportului α în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0 pentru Δt_{2max}.

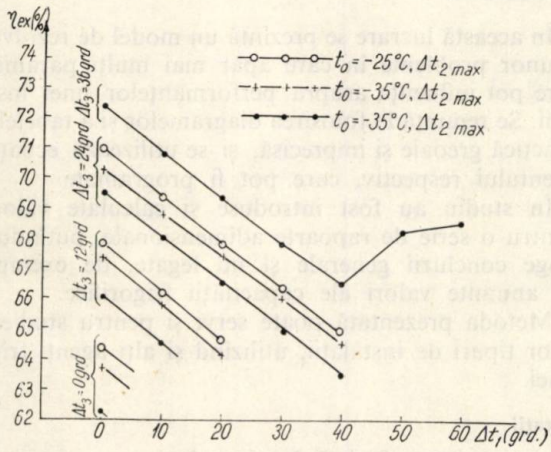


Fig. 14. Randamentul exergetic în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0 pentru Δt_{2max}.

Scriindu-se toate ecuațiile distincte, de bilanț de material și termic, se dovedește că pentru anumite valori date ale temperaturii de vaporizare t_0 și de condensare t_k există trei grade de libertate, deci trei parametri care pot lua valori în anumite limite compatibile cu procesele fizice. Se aleg ca parametri entalpiile stărilor 1 și 3 (la aspirația în compresoarele C_1 și, respectiv, C_2) și entalpia stării 9, care reprezintă starea de lichid subrăcit. Aceste mărimi h_1, h_3 și h_9 ce apar în ecuațiile de bilanț termic se introduc prin temperaturile corespunzătoare t_1, t_3 și t_9 și ca urmare se pot considera ca parametri diferențele de temperatură $\Delta t_1 = t_1 - t_{11}$; $\Delta t_2 = t_3 - t_8$ și, respectiv $\Delta t_3 = t_5 - t_9$. Există următoarele condiții limitative: $t_{11} \leqslant t_1 \leqslant t_5$; $t_i \leqslant t_3 \leqslant t_{2B}$; $t_i \leqslant t_9 \leqslant t_6$.

Temperatura intermediară t_i se determină conform [1] cu relația:

$$t_i = 0{,}6\, t_0 + 0{,}4\, t_k + 3 \qquad (13)$$

În figura 12 este redată schema logică de calcul al acestei instalații.

Pentru aprecierea influenței celor trei parametri (două supraîncălziri ale vaporilor la aspirația în cele două trepte și subrăcirea totală a lichidului pînă la starea 9) s-au stabilit relații și s-au calculat următoarele mărimi:

1. Raportul adimensional al debitelor $\alpha = \dfrac{m_2}{m_1}$ se determină în funcție de mărimi ușor de calculat, prin scrierea ecuației de bilanț termic pe conturul $a - a$ din figura 10:

$$m_1 (h_{2R} - h_{13} - h_3 + h_5 - h_1 + h_{11}) = m_2 (h_3 - h_5) \qquad (14)$$

Deci:

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1} = \frac{h_{2R} - h_3 + h_5 - h_{13} - (h_1 - h_{11})}{h_3 - h_5} \qquad (15)$$

Starea vaporilor la intrarea în răcitorul intermediar RI se notează cu $2R$ și este identică cu starea 2 de la finele comprimării în treapta a doua, în cazul în care $t_2 \leqslant t_k + 20$°C și identică cu starea $2A$, dacă $t_2 > t_k + 20$ °C.

În cazul-limită cînd $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = 0$ există următoarele egalități: $h_{11} = h_1$; $h_8 = h_3$; $h_{2L} = h_2$; $h_{4L} = h_4$; $h_9 = h_6 = h_5 = h_{13} = h_7 = h_{10}$, iar α devine $\alpha_L = \dfrac{h_{2L} - h_8}{h_8 - h_5}$.

În figura 13 este reprezentată grafic variația raportului α în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0 pentru Δt_{2max}.

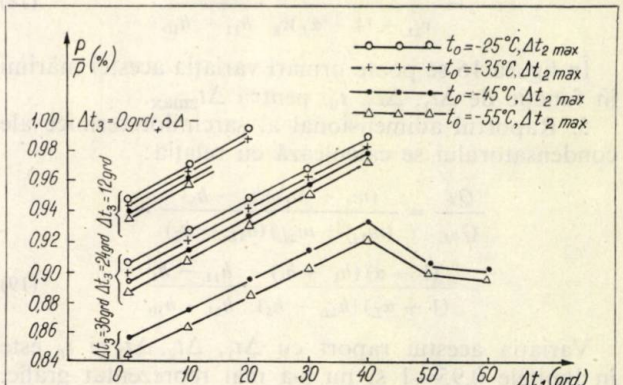


Fig. 15. Raportul adimensional al puterilor în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0 pentru Δt_{2max}.

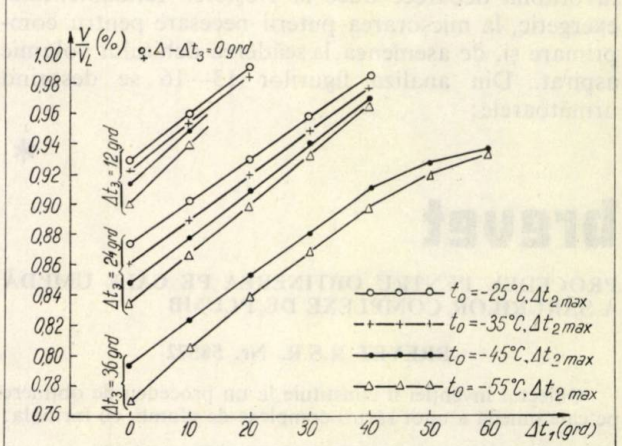


Fig. 16. Raportul adimensional al volumelor aspirate în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0 pentru Δt_{2max}.

2. Randamentul exergetic teoretic se calculează cu relația:

$$\eta_{ex} = \frac{Q_0}{m_1 l_1 + (m_1 + m_2) l_2} \cdot \frac{T_a - T_o}{T_o} =$$

$$= \frac{h_{11} - h_{10}}{h_2 - h_1 + (1 + \alpha)(h_4 - h_3)} \cdot \frac{T_a - T_o}{T_o} \qquad (16)$$

Variația acestei mărimi în funcție de Δt_1, Δt_3, t_o pentru $\Delta t_{2\max}$ este redată grafic în figura 14.

3. Raportul adimensional al puterilor P/P_L, unde P este puterea consumată în cele două trepte, în cazul cînd $\Delta t_1 \neq 0$, $\Delta t_2 \neq 0$, $\Delta t_3 \neq 0$, iar P_L este puterea consumată în cazul-limită ($\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = 0$), pentru aceeași capacitate frigorifică Q_0:

$$\frac{P}{P_L} = \frac{m_1 (h_2 - h_1) + (m_1 + m_2)(h_4 - h_3)}{m_{1L}(h_{2L} - h_{11}) + (m_{1L} + m_{2L})(h_{4L} - h_8)} =$$

$$= \frac{h_2 - h_1 + (1 + \alpha)(h_4 - h_3)}{h_{11} - h_9} \cdot \frac{h_{11} - h_5}{h_{2L} - h_{11} + (1 + \alpha_L)(h_{4L} - h_8)} \qquad (17)$$

Această mărime s-a calculat și s-a reprezentat grafic în figura 15, în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0, pentru $\Delta t_{2\max}$

4. Raportul adimensional al volumelor aspirate se calculează cu relația:

$$\frac{V}{V_L} = \frac{V_1 + V_2}{V_{1L} + V_{2L}} = \frac{m_1 v_1 + (m_1 + m_2) v_3}{m_{1L} v_{11} + (m_{1L} + m_{2L}) v_8} =$$

$$= \frac{v_1 + (1 + \alpha) v_3}{v_{11} + (1 + \alpha_L) v_8} \cdot \frac{h_{11} - h_5}{h_{11} - h_{10}} \qquad (18)$$

În figura 16 se poate urmări variația acestei mărimi în funcție de Δt_1, Δt_3, t_0, pentru $\Delta t_{2\max}$.

5. Raportul adimensional al sarcinilor termice ale condensatorului se calculează cu relația:

$$\frac{Q_k}{Q_{kL}} = \frac{(m_1 + m_2)(h_4 - h_5)}{(m_{1L} + m_{2L})(h_{4L} - h_5)} =$$

$$= \frac{(1 + \alpha)(h_4 - h_5)}{(1 + \alpha_L)(h_{4L} - h_5)} \cdot \frac{h_{11} - h_5}{h_{11} - h_{10}} \qquad (19)$$

Variația acestui raport cu Δt_1, Δt_2, Δt_3 și t_0 este în limitele 0,95—1 și nu s-a mai reprezentat grafic.

În figurile 13—16 s-au reprezentat mărimile calculate numai pentru supraîncălzirea $\Delta t_{2\max}$, care este favorabilă deoarece duce la creșterea randamentului exergetic, la micșorarea puterii necesare pentru comprimare și, de asemenea, la scăderea debitului volumic aspirat. Din analiza figurilor 13—16 se desprind următoarele:

a. Subrăcirea Δt_1 a condensului este indicată să se facă cît mai mult posibil, deoarece în acest caz crește randamentul exergetic, scade puterea necesară comprimării și de asemenea scade debitul volumic aspirat.

b. Aceeași influență favorabilă o are și subrăcirea $\Delta t_2 = t_3 - t_8$ din treapta a doua, însă în măsură mai mică decît Δt_1.

c. Subrăcirea $\Delta t_1 = t_1 - t_{11}$ nu este avantajoasă din punctul de vedere al randamentului exergetic al puterii și volumului aspirat, dar poate fi favorabilă pentru funcționarea compresorului în privința ungerii și răcirii.

d. Introducerea răcitorului intermediar *RI*, cînd este posibil, este indicată, deoarece duce la creșterea randamentului exergetic și micșorarea puterii și a volumului aspirat.

3. Concluzii

În această lucrare se prezintă un model de rezolvare a unor probleme în care apar mai mulți parametri care pot influența asupra performanțelor unei instalații. Se renunță la folosirea diagramelor și a tabelelor, practică greoaie și imprecisă, și se utilizează ecuațiile agentului respectiv, care pot fi programate.

În studiu au fost introduse și calculate valorile pentru o serie de rapoarte adimensionale, putîndu-se trage concluzii generale și nu legate, de exemplu, de anumite valori ale capacității frigorifice.

Metoda prezentată poate servi și pentru studierea altor tipuri de instalații, utilizînd și alți agenți frigorifici.

Notații

p — presiunea absolută, N/m² sau bari
T — temperatura termodinamică, K
v — volumul specific, m³/kJ
ρ — densitatea, kg/m³
s — entropia specifică, J/kg · K
h — entalpia specifică, J/kg
Q — fluxul termic, J/s = W
η_{ex} — randamentul exergetic,
q_o — capacitatea frigorifică specifică, J/kg
l — lucrul mecanic specific, J/kg

Bibliografie

1. Stamatescu, C., Tehnica frigului, Ed. tehnică, 1, București, 1972.
2. Baehr, H., D. Kältetechnik, 17, nr. 5, 1965, p. 143.
3. Dancea, I., Programarea calculatoarelor numerice pentru rezolvarea problemelor cu caracter tehnic și de cercetare științifică, Ed. Dacia, Cluj, 1973.
4. Vlădea, I. Tratat de termodinamică tehnică și transmiterea căldurii Ed. didactică și pedagogică, București, 1974.
5. Porneală, S. Calculul termic al instalațiilor frigorifice (lucrare nepublicată).

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA PE CALE UMEDĂ A SĂRURILOR COMPLEXE DE PLUMB

BREVET R.S.R. Nr. 58572

Obiectul invenției îl constituie la un procedeu de obținere pe cale umedă a unor săruri complexe de plumb, cu formula:

$$3\,PbO.PbSO_4 . 2\,PbO . Pb[CH_3(CH_{2n})COO]_2$$

utilizate ca stabilizatori pentru policlorura de vinil destinată fabricării de izolații în industria electrotehnică.

Procedeul constă în tratarea sulfatului tribazic de plumb, a acetatului bibazic de plumb și a săpunurilor de sodiu la o temperatură de 30—95°C, cu trei reactanți, în următoarele rapoarte molare 0,8: 0,95/0,45: 047/0,91—0,95.

Dosar nr.: 65033
Data înregistrării: 20.11.1970
Data publicării: 05.06.1975
Int.Cl.: C07 F7/24
Cl.: 12 o 26/03

Autori:
Ing. Teodor Wexler
Victoria Șerban

Titular:
Întreprinderea chimică „SINTEZA" — Oradea

NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI
SOFIA BADEA

Determinarea sodiului din produsele petroliere albe prin spectroscopie de emisie atomică

D.C. 543.423:546.33:665.6

A method of determining the sodium content by means of the flame photometry using the standard curve technique is presented. A different compound is used for the preparation of standards by replacing sodium dodecilate with sodium sulphonate obtained from the mineral oil refining plant, dehydrated and purified by extraction with petroleum ether. The benzines and gas-oils are determined directly by combustion, calcination and bringing to aqueous solution. The petroleums are determined directly in a white-spirit solution. The statistical analysis of the data and a comparison with other methods described in the relevant literature show that this method ranges within the limits adopted for spectral methods.

Cunoașterea conținutului de sodiu în produsele petroliere albe (benzine, petroluri, motorine) constituie o problemă majoră pentru industria de prelucrare a țițeiului. Astfel, pentru unele benzine cum ar fi cele de cracare catalitică, petrolurile turboreactoare și motorinele, determinarea conținutului de sodiu reprezintă unul dintre parametri care atestă calitatea acestor produse.

Metodele cunoscute în literatură pentru determinarea sodiului din aceste produse sînt metode spectrale din domeniul emisiei și absorbției atomice [1—6].

În această lucrare se prezintă o metodă de determinare a sodiului din aceste produse. Față de metodele cunoscute care sînt în general aplicabile unor produse limitate fie numai pentru petroluri, motorine sau benzine, în lucrarea de față s-a schimbat modul de preparare a etaloanelor, înlocuindu-se dodecilatul de sodiu cu sulfonatul de sodiu obținut din instalația de rafinare a uleiurilor minerale, deshidratat și purificat prin extracție cu eter de petrol.

Această metodă prezintă avantajul unei durate mai scurte și o aplicabilitate asupra unei game mai largi de produse.

Pentru benzine și motorine, probele se ard și se calcinează în condiții determinate. Cenușa rezultată este dizolvată și soluția apoasă obținută se pulverizează în flacăra fotometrului la $\lambda = 589$ nm. Pentru petroluri, determinarea se face direct, ca etaloane folosindu-se probe de sulfonat de sodiu în white-spirit.

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

— Fotometru de flacără SP-900 Unicam, cu flacără de aer-acetilenă. Condițiile de lucru sînt redate în tabelul 1.

— Sulfonatul de sodiu solubil în solvenți organici (eter de petrol etc.) purificat, cu conținut de sodiu cunoscut. Sulfonatul de sodiu obținut din instalația de rafinare a uleiurilor se deshidratează, se îndepărtează sărurile anorganice etc. Purificarea lui se face apoi printr-o extracție cu eter de petrol, după care se îndepărtează solventul la presiune normală și apoi în vid. În sulfonatul astfel purificat și solubil în solvenți organici se face determinarea sodiului (flam-fotometrică) și cu rezultatele obținute se trasează curbe de etalonare în white-spirit.

Tabelul 1

DETERMINAREA Na DIN PRODUSELE PETROLIERE ALBE

Condiții de lucru	Produse	
	benzine, motorine (soluții apoase)	petroluri (soluții în white-spirit)
Lungimea de undă (λ) nm	589	589
Filtru	4	4
Fantă	0,03	0,025
Bandă	4	4
Galvanometru	8/4,5	8/3
Amplificare	2/0	2/0
Presiune aer, N/m²	$1{,}516 \cdot 10^5$	$1{,}722 \cdot 10^5$
Presiune acetilenă, N/m²	$7{,}838 \cdot 10^2$	$5{,}878 \cdot 10^2$

— White-spirit redistilat cu interval de fierbere 165—200°C, distilat pe o coloană de fracționare cu 7 talere teoretice pînă la un reziduu de 5% cu $d_4^{20} = 0{,}7925$.

— Apă bidistilată controlată la fotometru.

— Acid clorhidric 1/1.

— Soluție-etalon de bază, care să conțină 500 mg Na/dm³ (p.p.m.): se cîntăresc 1,2709 g NaCl, se aduc la masă constantă la 100 ± 5°C cu o precizie de 0,0002 g, se trec într-un balon cotat de 1 000 cm³, se dizolvă în apă bidistilată și se aduce la semn.

Reactivii, soluția-etalon și apa bidistilată se păstrează în flacoane de polietilenă închise etanș.

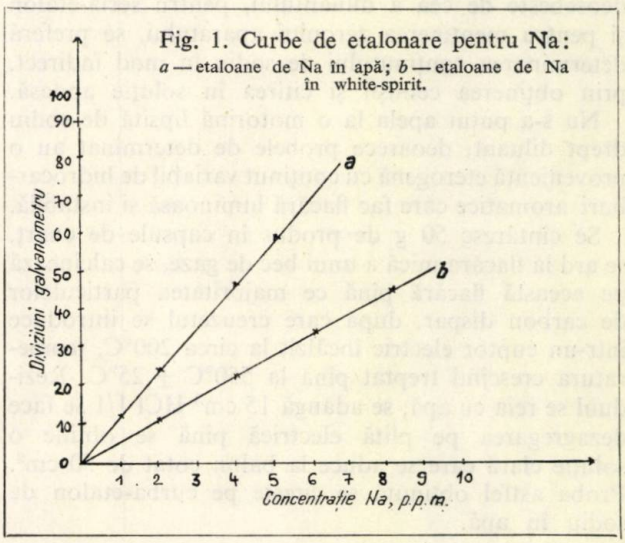


Fig. 1. Curbe de etalonare pentru Na: *a* — etaloane de Na în apă; *b* — etaloane de Na în white-spirit.

Modul de lucru

Din etaloanele primare (soluția-etalon de bază de 100 mg Na/dm³, p.p.m., în white-spirit și 500 mg Na/dm³, p.p.m., în apă) se prepară serii-etalon prin diluare la concentrații de 0,1—4 mg Na/dm³ (p.p.m.) în white-spirit și 1—10 mg Na/dm³ (p.p.m.) în apă.

Cu ajutorul seriilor-etalon se stabilește variația emisiei sodiului în funcție de concentrație, pulverizîndu-se în flacăra aparatului soluțiile de concentrații cunoscute. Curbele de etalonare pentru soluțiile apoase și în white-spirit sînt prezentate în figura 1. Punctele experimentale se citesc de cel puțin 3 ori făcîndu-se media, iar în timpul operării pe aparat se controlează stabilitatea lor. În funcție de natura probelor de analizat (benzină, petrol, motorină), se alege metoda de lucru.

1. Pentru *benzinele* folosite în procesele catalitice care au un conținut de sodiu foarte mic, se procedează astfel: concentrare prin evaporare pe baie de apă (reșou capsulat), calcinarea reziduului, dezagregarea cu HCl 1/1 și determinarea conținutului de sodiu în soluție apoasă prin metoda curbei-etalon.

Se cîntăresc 1 000±5 g din probă și se evaporă într-un creuzet de cuarț. Se calcinează la 550±25°C. Reziduul se dizolvă în apă, se adaugă 15 cm³ HCl 1/1 și se aduce la balon cotat de 25 cm³. Proba astfel obținută este citită la fotometrul cu flacără în aceleași condiții ca și curba-etalon. La aceeași lungime de undă se citește și o probă-martor ce conține toți reactivii de dezagregare utilizați, prelucrați în același mod ca proba de analizat. Evaporarea benzinei din creuzetul de cuarț se realizează așezîndu-se acesta pe o baie de apă (reșou electric capsulat). Evaporarea se realizează într-o nișă cu tiraj suficient de puternic, pentru a nu permite răspîndirea vaporilor în încăpere.

2. Pentru *petroluri* se stabilesc condițiile convenabile de lucru pe aparat, pentru a se obține o flacără clară, stabilă și neluminoasă.

Se trasează curba-etalon obținută prin diluarea sulfonatului de sodiu în white-spirit. În aceleași condiții se citesc și probele de analizat, conținutul de sodiu determinîndu-se grafic din curba de etalonare.

După fiecare etalon sau probă se stabilește zeroul aparatului cu ajutorul white-spiritului.

3. Deoarece structura moleculară a *motorinelor* se deosebește de cea a diluantului, pentru seria-etalon și pentru menținerea zeroului aparatului, se preferă determinarea conținutului de sodiu în mod indirect, prin obținerea cenușii și citirea în soluție apoasă.

Nu s-a putut apela la o motorină lipsită de sodiu drept diluant, deoarece probele de determinat au o proveniență eterogenă cu conținut variabil de hidrocarburi aromatice care fac flacără luminoasă și instabilă.

Se cîntăresc 50 g de produs în capsule de cuarț, se ard la flacăra mică a unui bec de gaze, se calcinează pe această flacără pînă ce majoritatea particulelor de carbon dispar, după care creuzetul se introduce într-un cuptor electric încălzit la circa 200°C, temperatura crescînd treptat pînă la 550°C ± 25°C. Reziduul se reia cu apă, se adaugă 15 cm³ HCl 1/1 se face dezagregarea pe plită electrică pînă se obține o soluție clară care se aduce la balon cotat de 50 cm³. Proba astfel obținută se citește pe curba-etalon de sodiu în apă.

La aceeași lungime de undă se citește și o probă-martor ce conține toți reactivii de dezagregare utilizați, prelucrați în același mod ca proba de analizat.

Rezultate și discuții

Cu ajutorul metodei propuse în această lucrare, au fost analizate o serie de benzine, petroluri și motorine. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute prin metoda UOP [3]. În tabelul 2 se prezintă rezultatele obținute. Din tabelul 2 rezultă că metoda propusă permite obținerea de rezultate în concordanță cu metodele existente în literatură. În ceea ce privește precizia determinărilor ce se obțin prin această metodă, ca rezultat al determinării se ia media aritmetică a 3 determinări între care nu se admit diferențe mai mari decît cele indicate în tabelul 3.

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Na DIN PRODUSE PETROLIERE ALBE PRIN METODA PROPUSĂ COMPARATIV CU METODA UOP

Proveniența probelor	Na, p.p.m.		Diferențe, p.p.m.
	metoda propusă	metoda UOP	
Benzină hidrofinare i — 120 °C	0,05	0,07	0,02
idem 120 —200 °C	0,07	0,06	0,01
Petrol turboreactor	0,1	0,09	0,01
Petrol lampant	0,2	0,18	0,02
Petrol cu conținut mare de sodiu	0,5	0,52	0,02
Petrol tridistilat	0,08	0,1	0,02
Motorină (—5)	0,65	0,70	0,05
Motorină (—10)	1,80	1,84	0,04
Motorină (—15)	2,80	2,87	0,07

Tabelul 3

Conținut de sodiu, p.p.m.	Diferențe admise p.p.m. în valoare absolută	
	repetabilitate	reproductibilitate
pînă la 0,2	0,02	0,04
0,2—2	0,2	0,5
2—5	0,5	1
5—10	1	2
peste 10	3	6

Concluzii

Utilizîndu-se fotometria de flacără și metoda curbei-etalon, se prezintă o metodă de determinare a Na din produsele petroliere albe (benzine, petroluri, motorine).

Rezultatele obținute comparate cu metoda UOP, arată că metoda descrisă în această lucrare permite obținerea de rezultate care să poată răspunde preciziei cerute de calitatea acestor produse din punct de vedere al conținutului de sodiu.

Bibliografie

1. * * * Annual Book of ASTM Standards. part 17 D — 1318—64, 1970 p. 493.
2. * * * I.P. Standards for petroleum and its products partea 1, secția 2 IP 199/1966. Ediția 30, 1971.
3. * * * UOP Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products. UOP Methods 549—64. U.S.A. Illinois, 1964.
4. * * * Deutsche Normen, DIN 51 797, caiet nr. 1, dec. 1971.
5. * * * Deutsche Normen, DIN 51 797, caiet nr. 1, dec. 1971.
6. * * * Deutsche Normen, DIN 51 797, caiet nr. 1, dec. 1971.

* * *

LIGIA CHIRICĂ
ANETA RADOVICI
VIOLETA HALIP

Determinarea conținutului de grupe terminale și a masei moleculare prin spectroscopie în I. R. Aplicații la folii de PET

D.C. 543.422.4:678.674'524'420

A spectroscopic method for the quantitative determination of the final group content in the polyethyleneterephtalate — alcoholic OH and carboxilic OH is presented. It is based on the measurement of the absorbances of the bands from 3542 cm^{-1} and 3256 cm^{-1} attributed respectively to the vibration modes of the final OH and COOH groups in PET. The calibration has been made by chemical and potentiometric titration. The method gives rapid and reproducible results when used for PET samples prepared as 150 μ-thick foils.

The possibility is studied of determining the relative molecular mass by the ratio of the absorbances of the corresponding 3542 cm^{-1} and 3450 cm^{-1} bands, respectively the OH valence vibration and the first harmonic of the frequency of the C = O valence vibration. The calibration has been made by using the gravimetric molecular masses determined by the viscosimetric method. The values obtained are close to those calculated viscosimetrically.

Utilizarea crescîndă a polietilentereftalatului (PET) pentru obținerea fibrelor poliesterice a condus la cercetarea posibilităților de estimare a conținutului grupelor terminale OH și COOH prin spectroscopie în I.R., studiind benzile de absorbție atribuite vibrației de valență a grupelor respective. Deoarece concentrațiile grupelor terminale dintr-un poliester variază cu condițiile în care se desfășoară policondensarea, ele constituie factori importanți în caracterizarea acestui proces și cunoașterea lor exactă permite determinarea masei moleculare medii a PET-ului.

Ward și Petterson [1] au arătat necesitatea utilizării spectroscopiei în I.R. pentru determinarea grupelor terminale OH și COOH în filmele de PET, aceasta fiind o metodă simplă și rapidă de dozare cantitativă.

Metoda spectroscopică a fost aplicată la studiul PET-ului de Addelman și Zichy [2] care au măsurat absorbantele benzilor spectrale 3 542 cm^{-1} și 3256 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de valență ale grupelor terminale hidroxilice și respectiv carboxilice în PET.

După o etalonare în prealabil, printr-o metodă chimică, este posibil să se determine masa moleculară la PET, utilizînd raportul absorbanțelor de la 3 542 cm^{-1} și 3420 cm^{-1}, corespunzătoare grupelor OH și C=O.

În practică, metoda spectrofotometrică necesită să fie executată pe aparate spectrale de înaltă rezoluție, în mod obișnuit cu rețea și nu cu prismă. De asemenea, este evidentă o dependență a conținutului aparent în grupe hidroxil de densitate, de care se ține seama prin aplicarea unui coeficient de absorbanță calibrat în funcție de densitatea filmului. Această corelație a fost studiată pe un domeniu de grosimi ale probei între 0,02 și 0,5 mm.

Partea experimentală

Principiul metodei

Metoda se bazează pe înregistrarea spectrului în domeniul 2400 și 4 000 cm^{-1} și calculul absorbanțelor datorate oscilațiilor grupelor terminale, deoarece acestea sînt direct proporționale cu concentrația componenților terminale [3].

Măsurarea corectă a grupelor terminale necesită evitarea erorilor provenite din variațiile absorbanților, în funcție de condițiile de umiditate și densitate, respectiv cristalinitatea filmului.

Efectul uscării este studiat folosind banda de absorbție a apei de la 3 630 cm^{-1} [3, 4] ca măsură a umidității. Filmele au fost deshidratate în prealabil în exicator cu vacuum conținînd P_2O_5 [1] pînă cînd nu s-a mai observat nici o diferență între absorbanțele grupelor terminale față de uscarea ulterioară. Ambele tipuri de grupe terminale OH și COOH sînt influențate de densitatea probelor, mai puternic variază însă numărul grupelor OH, datorită variației absorbtivității pentru banda hidroxil, cu cristalinitatea. Aceasta pentru că grupele terminale OH sînt suficient de mici pentru a fi conținute în regiunile cristaline ale polimerului, pe cînd grupele terminale COOH din cauza mărimii lor tind să rămînă în regiunile amorfe.

Densitatea foliilor analizate s-a măsurat într-o coloană de gradient de densitate. Grosimea probei, care afectează de asemenea precizia, s-a determinat cu un dispozitiv de măsurare a grosimii secțiunilor. Prin tatonări s-a găsit ca valoare optimă de lucru grosimea de 0,15 mm, din mai multe considerente. Probele cu grosimea sub 0,15 mm dau absorbanțe mici la frecvențele care ne interesează și procentajul erorilor în măsurarea grosimilor este mai mare pentru astfel de probe; la cele mai groase, tăierea foliilor

este mai dificilă pentru că granulele sar din dispozitivul de prindere al microtomului, iar absorbanţele nu sînt mai bune decît cele obţinute pentru valoarea de 0,15 mm.

Măsurarea spectrului

Un spectru tipic pentru o probă de PET uscată este arătat în figura 1, unde se consideră linia de bază B (3670 cm^{-1}) — E (2667 cm^{-1}). Aici sînt luate drept criterii pentru înlăturarea influenţei umidităţii vîrfurile A (3760 cm^{-1}) şi B (3670 cm^{-1}) (fig. 1). Astfel s-a găsit că dacă transmisia la B este mai mare sau egală cu cea de la A, atunci rezultatele numerice date sînt influenţate de uscarea următoare.

Mărimile cerute pentru determinarea numerică a conţinutului în grupe terminale sînt absorbanţele la 3 256 cm^{-1} (COOH) şi 3 542 cm^{-1} (OH). Valorile acestor absorbanţe, se obţin introducînd pentru fiecare probă corecţiile de fond caracteristice PET-ului, care nu conţine grupe terminale OH şi COOH, adică probei deuterate. Această probă s-a obţinut prin imersarea unui film amorf uscat în apă grea, în atmosferă de N_2 uscat timp de două săptămîni. Prin acest procedeu grupele COOH şi OH trec în COOD, respectiv în OD. Absorbanţa filmului de PET deuterat, fără grupe terminale carboxilice, este de 0,142/mm grosime de probă la 3 256 cm^{-1}, iar la 3 542 cm^{-1} este de 0,065/mm de film de PET [2].

Astfel, dacă t este grosimea filmului în mm, absorbanţele corectate pentru grupele terminale sînt:

$$(CA)_{COOH} = \log (OX/OY) - 0{,}142\ t$$

$$(CA)_{OH} = \log (RS/RT) - 0{,}065\ t$$

Numărul grupelor COOH terminale, exprimat în echivalent gram/10^6 g polimer, este:

$$N_{COOH} = \frac{(CA)_{COOH} \times 10^4}{\rho . t . a_1\ 1}$$

unde ρ este densitatea filmului probă, în g/cm^3, t grosimea probei, iar a_1 absorbtivitatea.

Valoarea absorbtivităţii a_1 este 135 şi a fost determinată prin spectroscopie în I.R., cu ajutorul unei serii de soluţii de acid *p*-cresoxyacetic în dibutilftalat normal şi verificată prin metoda titrării chimice.

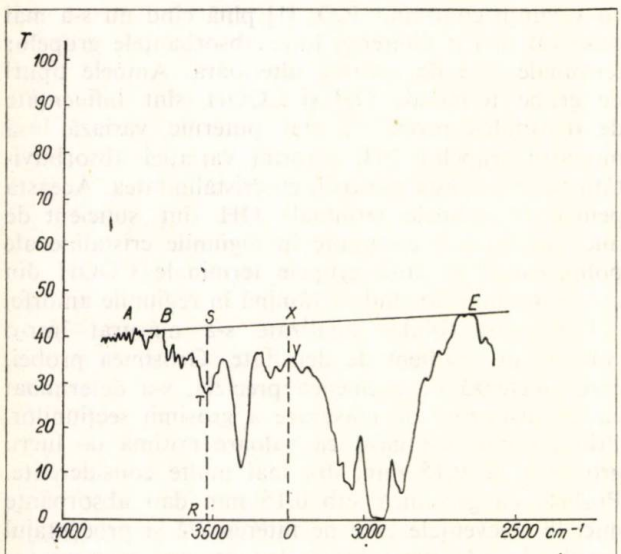


Fig. 1. Spectrul la PET uscat.

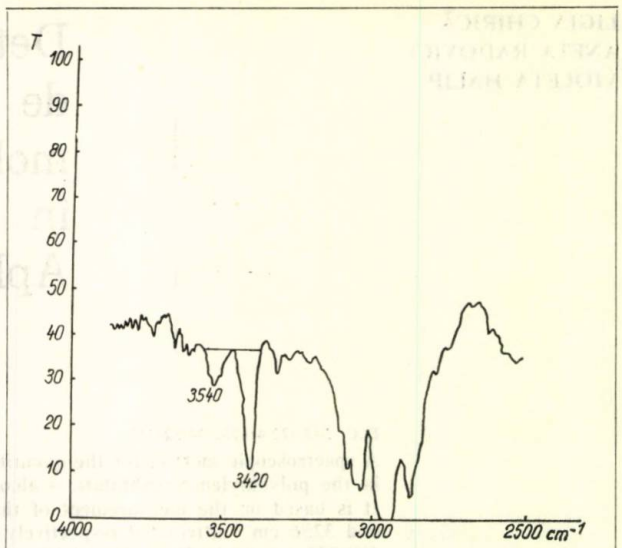


Fig. 2. Punerea în evidenţă a absorbanţelor luate în calculul masei moleculare.

Numărul de grupe OH terminale în echivalent gram/10^6 g polimer, este:

$$N_{OH} = \frac{(CA)_{OH} \times 10^4}{\rho \times t \times a_2}$$

unde a_2 este absorbtivitatea pentru banda hidroxil şi a fost calculat cu o serie de soluţii de alcool lauril în dibutilftalat normal. Valoarea lui este puternic influenţată de densitatea probei:

$$a_2 = 661 \times 3\rho - 772$$

Deci:

$$N_{OH} = \frac{(CA)_{OH} \times 10^4}{\rho \times t \times (661 \times 3\rho - 772)}$$

În afară de absorbanţele de la 3 542 cm^{-1} şi 3 256 cm^{-1}, la care ne-am referit, mai interesează banda de la 3 420 cm^{-1} (prima armonică a frecvenţei C=O), raportul absorbanţelor $A\nu_{OH}/A\nu_{C=O}$ fiind luat ca măsură a masei moleculare relative (fig. 2) [6].

Rezultate şi discuţii

S-au analizat folii de 0,15 mm din granule de PET pentru fibră, fir textil şi folie luate în timpul granulării şarjelor. Analizele s-au efectuat pe un spectrofotometru cu reţea UNICAM SP 200 G, cu atenuator în referinţă, la energie 3 E/2, cu viteză mare.

Pentru determinarea masei moleculare s-a trasat o curbă de calibrare a raportului absorbanţelor. $A\nu_{OH}/A\nu_{C=O}$, în funcţie de masa moleculară gravimetrică (fig. 3). După cum se vede din figura 3, utilizînd dreapta obţinută prin puncte se ajunge la rezultate bune pentru valori ale masei moleculare mai mari de 22 000.

Valorile numerice obţinute pentru grupele COOH sînt apropiate de cele obţinute prin metoda titrării potenţiometrice (tabelul 1) [7, 8].

Diferenţa de $\pm$ 3 grupe finale dintre metoda potenţiometrică şi cea spectroscopică, se poate datora neuniformităţii foliei analizate sau variaţiilor în măsu-

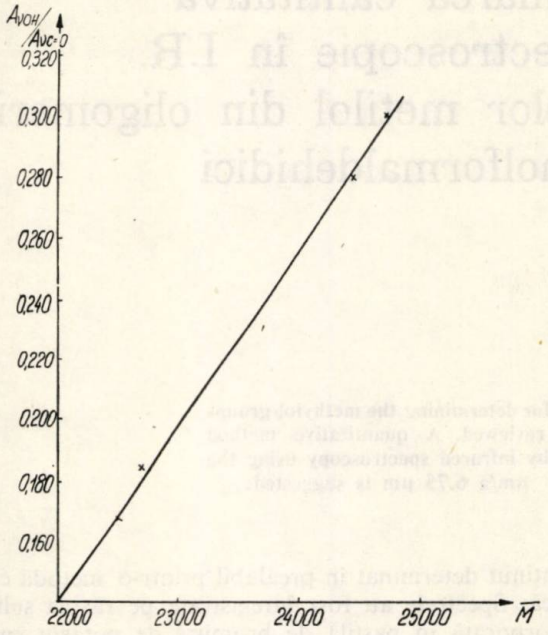


Fig. 3. Dependența raportului $A\nu_{OH}/A\nu_{C=O}$ de masa moleculară.

rătorile auxiliare ale grosimii și densității foliei. Aplicîndu-se la probe de suprafață mică aproximativ 1 cm², adică 0,02 g, în spectroscopie sînt necesare cantități de 100 de ori mai mici decît pentru celelalte metode și deci probele analizate chimic și potențiometric nu sînt identice cu cele studiate spectroscopic, chiar dacă le conțin pe cele din urmă. Metoda spectroscopică este mai rapidă și dă rezultate reproductibile. Reproductibilitatea a fost stabilită prin repetarea spectrului unei probe de 3 ori și este de ± 2%. Pentru că nu folosește nici un solvent se înlătură complet toxicitatea.

Tabelul 1

PROBA	Nr. grupe COOH determinări prin titrare chimică	Nr. grupe COOH determinări potențiometrice	Nr. grupe COOH determinări prin spectroscopie în I.R.	Valorile lui ρ în g/cm³
1. Granule pentru fibră:				
— început	33	26	25,3	1,333
— mijloc	38,8	30	27,9	1,336
— sfîrșit	44,6	38	38	1,340
2. Granule pentru fir tehnic:				
— început	31,9	31,1	27,7	1,336
— mijloc	37,1	35,5	34,7	1,338
— sfîrșit	39,4	37,4	40,6	1,342
3. Granule pentru fir textil:				
— început	24,8	22,0	19,9	1,330
— mijloc	30,7	26,8	27,3	1,336
— sfîrșit	32,7	30,7	31,8	1,337

Precizia metodei, pentru filme de grosime uniformă, s-a calculat analizîndu-se 2—3 probe în paralel și este de 0,8%. Deci metoda spectroscopică de determinare a grupelor COOH, este mai avantajoasă decît cea prin titrare, însă se aplică numai la folii; la utilizarea polimerului filat se micșorează precizia și reproductibilitatea.

Bibliografie

1. Patterson, D. și Ward, I. M., Trans. Faraday Soc. 53, 1957, p. 291.
2. Addelman, R. L. și Zichy, V. J. I., Polymer, 13, 1972, p. 391.
3. Langbein, G., Koloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 200, nr. 1, 1964, p. 10.
4. Schumann, H. D., Faserforschung und Textiltechnik, 23, nr. 2, 1972, p. 80.
5. Murcray, Wallace B., Nature, 1957, 180, iulie, p. 141.
6. Magnosco, V. și Rossi, M., J. Polym., Sci, 62, nr. 174, 1962, p. S—172.
7. Haslom, J. și Hawilis, D. C. M., Squirell Identification and Analysis of Plastics, London-Iliffe Books, 1972, p. 245.
8. Maurice, M. J. și Huizinga, F., Analitica Chimica Acta, 22, nr. 4, 1960, p. 363.

▲ ▲ ▲

brevet

STRUCTURĂ DE PROTECȚIE PENTRU CONTEINERE FOLOSITE LA TRANSPORTUL ÎN VRAC AL POLIMERILOR

BREVET R.S.R. Nr. 58008

Invenția se referă la o structură de protecție pentru conteinere folosite la transportul în vrac al polimerilor. Structura de protecție propusă, constă dintr-un grund pe bază de rășină alchidică și 2—6 straturi de rășină elastică de tipul cauciucului clorurat.

Aplicarea protecției se realizează astfel: după sablarea sau decaparea suprafeței metalice interioare a containerului tip vagon de cale ferată, se depun 1—2 straturi de rășină alchidică, peste care se aplică consecutiv 2—6 straturi de rășină elastică (clorcauciuc).

Avantajul invenției constă în faptul că se evită contaminarea polimerului cu oxizi de fier.

Dosar nr. 66348
Data înregistrării: 22.03.1971
Data publicării: 24.12.1974
Int.Cl.: Co 9 d 3/00
Cl.: 22 g, 7/01
C.Z.U.: 678.7

Autor:
Ing. Gheorghe Manea

Titular:
Combinatul petrochimic — Pitești.

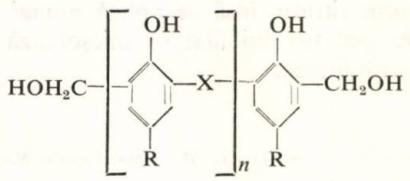
MARIA GIURGINCA
GHEORGHE IVAN

Determinarea cantitativă prin spectroscopie în I.R. a grupelor metilol din oligomeri alchilfenolformaldehidici

D.C. 543.257.1:547.261

The chemical and chromatographic methods used for determining the methylol groups in the alkylphenol-formaldehydic oligomers are reviewed. A quantitative method which allows the determination of these groups by infrared spectroscopy using the band ratios A 2.90 μm/A 3.32 μm and A 9.60 μm/a 6.75 μm is suggested.

Oligomerii fenolformaldehidici au numeroase aplicaţii industriale, printre care şi aceea de agent de reticulare a elastomerilor, mai ales în compoziţii pe bază de cauciuc butilic [1]. Oligomerii alchilfenolformaldehidici folosiţi pentru reticulare au structura:



(1)

unde:

n are valoarea 5 — 8;

X reprezintă grupe CH_2 sau $CH_2—O—CH_2$;

R reprezintă un alchil.

Acţiunea de reticulare este dependentă de conţinutul de grupe metilol —CH_2OH. Este deci firească preocuparea pentru determinarea grupelor metilol din diferite tipuri de răşini fenolformaldehidice şi în acest scop s-au propus metode chimice [2—5] şi prin cromatografie pe hîrtie [6, 7]. Se cunosc puţine lucrări de spectroscopie consacrate determinării cantitative a grupelor metilol din răşini fenolformaldehidice [8, 9], majoritatea lucrărilor ocupîndu-se de interacţiunea acestor oligomeri cu diferiţi elastomeri la temperaturi ridicate [10—12]. Se admite că grupele metilol sînt implicate în procesul de reticulare al unor elastomeri cu grad mic de nesaturare, de aceea modificările lor puse în legătură cu chimismul procesului de reticulare au făcut obiectul unor studii în care s-a folosit şi spectroscopia [13, 14]. De asemenea, în lucrări de interes general privind unele tipuri de răşini rezolice se dau informaţii calitative despre principalele benzi caracteristice din spectrul în infraroşu [15, 16].

Partea experimentală

Pentru înregistrarea spectrelor s-a folosit un spectrograf Perkin-Elmer tip 577 cu dublu fascicul.

Răşina utilizată în studiu a fost de tipul Amberol ST-137 (produsul firmei Rohm & Haas, SUA), alegînd eşantioane cu conţinut diferit de grupe metilol, conţinut determinat în prealabil printr-o metodă chimică. Spectrele au fost înregistrate pe răşina solidă încorporată în pastilă de bromură de potasiu spectrală, 0,23 g răşină la 100 g KBr.

Rezultate şi discuţii

Pentru oligomerul studiat, benzile caracteristice sînt indicate în tabelul 1, iar spectrul redat cu titlu ilustrativ este prezentat în figura 1.

Tabelul 1

PRINCIPALELE BENZI DIN SPECTRUL ÎN INFRAROŞU AL OLIGOMERILOR ALCHILFENOLFORMALDEHIDICI

Lungimea de undă, μm (numărul de undă, cm^{-1})	Tipul benzii	Indicaţia de literatură
6,10 (1639)	C = C din nucleul benzenic	[17]
6,75 (1481)	$\nu_{C=C}$ şi substituenţi para	[18]
7,30 (1369)	δ_{CH_3} simetric	[18]
8,05 (1242)	δ_{OH} şi ν_{nucleu}	[18]
9,30 (1070)	$\nu_{C—O}$ din grupul $—CH_2OH$	[19]
10,10 (990)	ν_{nucleu}	[17]
11,30 (884)	Un H la inelul benzenic 1, 2, 4, 6 substituit	[15, 18, 20]
12,00 (833)	Doi H adiacenţi la inelul benzenic 1, 2, 4 substituit	[9, 18, 20]
13,20 (757)	$(—CH_2—)_n$ pentru $n \geqslant 4$	[18]
3,42 (2923)	ν_{CH_2} asimetric	[18]
3,39 (2949)	ν_{CH_3} asimetric	[18]
3,32 (3012)	$\nu_{>CH—}$ întindere	[17]
2,90 (3448)	ν_{OH} fenol asociat	[9, 17, 18]

Cunoscînd absorbanţele unor benzi reprezentative s-au trasat curbe de etalonare avînd pe ordonată raportul a două benzi alese iar pe abscisă conţinutul procentual de grupe metilol determinat prin metoda chimică. Pentru stabilirea rapoartelor s-au ales benzile:

— banda de la 2,90 μm, sensibilă la modificarea conţinutului de grupe metilol, cuplată cu banda de la 3,32 μm, invariabilă la aceste modificări şi deci adecvată spre a fi folosită aici drept standard intern;

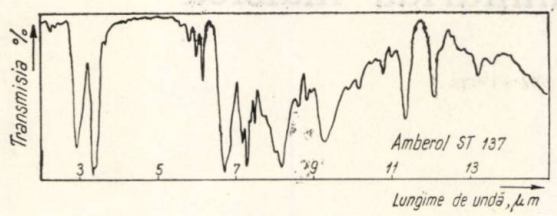


Fig. 1. Spectrul rășinii alchilfenolformaldehidice Amberol ST-137 în domeniul infraroșu.

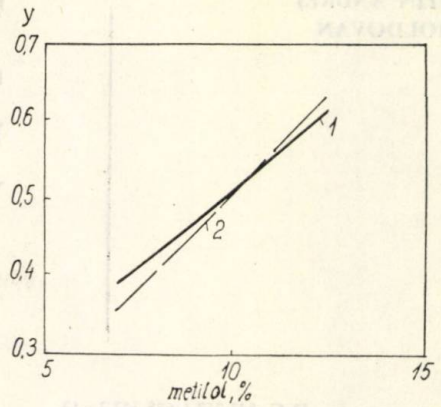


Fig. 2. Dependența rapoartelor de absorbanțe y_1 și y_2 (relațiile 2 și 3 din text) de conținutul de grupe metilol.

— banda de la 9,30 μm, deosebit de sensibilă la modificările conținutului de grupe metilol, cuplată cu banda de la 6,75 μm utilizată aici ca standard intern.

Curbele de etalonare obținute (fig. 2) acoperă domeniul 8—11%, adică domeniul de interes major în cazul rășinilor folosite drept reticulant în compoziții pe bază de cauciuc butilic. Notînd rapoartele de benzi

$$y_1 = \frac{A_{2,90}\ \mu m}{A_{3,32}\ \mu m} \qquad (2)$$

$$y_2 = \frac{A_{9,30}\ \mu m}{A_{6,75}\ \mu m} \qquad (3)$$

dependența lor de conținutul x de grupe metilol redată în figura 2 poate fi exprimată și analitic astfel:

$$y_1 = 0{,}05x + 0{,}0275 \qquad (4)$$

față de care datele experimentale prezintă o abatere medie pătratică $s = 0{,}25$ și un coeficient de variație $c_v = 0{,}026$ și

$$y_2 = 0{,}04x + 0{,}070 \qquad (5)$$

față de care datele experimentale prezintă o abatere medie pătratică $s = 0{,}48$ și un coeficient de variație $c_v = 0{,}058$.

Datele obținute permit să se conchidă că metoda spectroscopică în infraroșu cu pregătirea probei prin pastilare în KBr oferă precizie satisfăcătoare, iar față de metodele chimice are avantajul unui consum mult mai mic de timp și de reactivi.

Bibliografie

1. Volintiru, T. și Ivan, G., Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor, Ed. tehnică, București, 1974.
2. Rudermann, W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 1946, p. 753.
3. Lilley, H. J. și Osmond, O. W., J. Soc. Chem. Ind., Londra, **66**, 1947, p. 425.
4. Martin, A. W., Anal. Chem. **24**, 1951, p. 881.
5. Erșov, B. P. și Masina, A. S., J. Anal. himii **15**, 1960, p. 243.
6. Freeman, J. H., Anal. Chem. **24**, 1951, p. 1241.
7. Freeman, J. H. și Lewis, C. W. J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 1080.
8. Gleizer, A. M. și Turceaninova, K. I., Plast. massî nr. 11, 1972, p. 66.
9. Pșeniținа, V. P. și Sabadas, A. N., Plast. massî nr. 3, 1964, p. 57.
10. Rahman, M. Z., Ivanova, P. E. și Svarț, A. G., Kauciuk i rezina, **33**, nr. 4, 1974, p. 26.
11. Nikitin, Iu. N., Epștein, V. G. și Poleak, M. A., Rubber Chem. Technol **41**, 1968, p. 621.
12. Vassiliev, A., Djagarova, E. D. și Tsecova, A., Rev. gén. caout. plast **51**, 1974, p. 235.
13. Bugrov, V. P., Visokomol. soed. **12**, 1970, p. 497.
14. Svarț, A. G., Eitingon, I. I., Strelnikova, N. P., Aizinson, K. L. și Jukova, I. I., Kauciuk i rezina **27**, nr. 10, 1968, p. 14.
15. Davis, A. C., Hayes, B. T. și Hunter, R. F., J. Appl. Chem. **7**, 1957, p. 521.
16. Hunter, R. F. și Turner, C., J. Appl. Chem. **7**, 1957, p. 529.
17. Szymansky, H. A. și Alpert, N. L., Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1964.
18. Avram, M. și Mateescu, G., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966.
19. Nakanishi, K., Infrakrasnaia absorbționnaia spektroskopiia, Mir. Moscova, 1965.
20. Hummell, D. O. și Scholl, F., Infrared Analysis of Polymers Resins and Additives, vol. 1, Interscience, New York, 1971.

CONSTANTIN ANDREI
ELENA MOLDOVAN

Titrarea potențiometrică a copolimerilor etilenă-anhidridă maleică și acetat de vinil-anhidridă maleică

D. C. 543.257.1:678.742.2–13.

The potentiometric titration of the alternating copolymers ethylene — maleic anhydride and vinyl acetate — maleic anhydride in aqueous and non-aqueous medium has been studied. The *pK* and *n* constants in the Henderson Hasselbach equation have been calculated on the basis of the experimental data.

Copolimerii anhidridei maleice cu etilena (EMA) și acetatul de vinil (VAMA) prezintă o importanță teoretică și practică deosebită. Aceşti copolimeri, ce pot fi hidrolizați, amonolizați cu ușurință și esterificați cu diferiți alcooli se folosesc ca adezivi, dispersanți, agenți pentru acoperiri de textile, plastifianți, lubrifianți și aditivi pentru hîrtie [1, 2].

Deși sintetizați cu mulți ani în urmă ei continuă să constituie și în prezent obiectul multor cercetări.

În ultimul timp acești polimeri se utilizează cu succes în domeniul biologiei aplicate și în medicină, acordîndu-se deosebită atenție unei serii de aplicații ce implică formarea de complecși insolubili cu proteine [3, 4] și virusuri [5].

Studierea posibilităților de aplicare a copolimerilor olefinelor cu anhidrida maleică și a polianhidridei maleice în domeniul medicinei aplicate a evidențiat o serie de aspecte importante atît în delimitarea tumorilor maligne [6] cît și în tratarea unor forme de cancer [7].

Ținînd seamă de interesul practic deosebit pe care îl prezintă acești copolimeri solubili în apă, se impune necesitatea cunoașterii aprofundate a proprietăților termodinamice, precum și a conformației macromoleculelor în mediu apos. Aceasta va ajuta la explicarea mecanismelor ce stau la baza fenomenelor biologice și imunologice.

În această primă lucrare autorii își propun să studieze titrarea potențiometrică a copolimerilor alternanți etilenă-anhidridă maleică și acetat de vinil-anhidridă maleică și pe baza datelor experimentale să calculeze constantele *pK* și *n* din ecuația Henderson-Hasselbach [8].

Partea experimentală

Materiale

Copolimerul etilenă—anhidridă maleică a fost sintetizat prin copolimerizare radicalică în mediu de benzen, în prezență de peroxid de benzoil, la presiune de 80—150 at, temperatură de 80°C cu o conversie de 15—20%. Produsul obținut a fost purificat prin extracție cu benzen și uscat la 50°C sub vid.

Copolimerul acetat de vinil—anhidridă maleică a fost de asemenea obținut prin copolimerizare radicalică în mediu de toluen și în prezență de peroxid de benzoil, la temperatura de 73°C. Acest produs a fost purificat prin extracție cu benzen și uscat la 50°C sub vid.

În calitate de solvenți pentru copolimeri s-au folosit apa bidistilată, acetona indigenă, p. a. și dimetilformamida (Carlo-Erba).

Titrarea grupelor funcționale s-a efectuat cu baze anorganice (KOH) sau baze organice (hidroxid de tetraetilamoniu — British Drug Houses).

Aparatura și modul de lucru

S-a folosit un Radiometru-Titrator tip TTT_{1c} (Copenhaga) prevăzut cu electrozi de sticlă și calomel.

Copolimerii au fost trecuți în soluții de concentrație de 0,06—1%. Titrarea grupelor funcționale s-a efectuat cu soluții de hidroxid de potasiu sau hidroxid de tetraetilamoniu 0,1 N, la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

Titrarea în mediu neapos

Titrarea potențiometrică în mediu neapos s-a impus ca metodă și în domeniul caracterizării polimerilor cu grupe funcționale ionogene, mai ales în domeniul polimerilor insolubili în mediu apos [9].

Copolimerii etilenă-anhidridă maleică și acetat de vinil—anhidridă maleică au fost titrați în mediu de dimetilformamidă, care este un solvent puternic protofil.

În figurile 1 și 2 se prezintă curbele de titrare potențiometrică a celor doi copolimeri cu hidroxid de tetraetilamoniu.

Pentru calcularea punctului de echivalență s-a utilizat reprezentarea $\Delta E/\Delta V$ în funcție de V, indicată de C o h e n [10].

Pe curbele de titrare potențiometrică se evidențiază un singur salt de potențial care corespunde neutralizării primei grupe funcționale carboxilice, copolimerii comportîndu-se ca un acid polibazic.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA COPOLIMERILOR ETILENEI ȘI A ACETATULUI DE VINIL CU ANHIDRIDĂ MALEICĂ

Copolimerul	Microanaliza elementară				% gr. anhidridă maleică obținute din titrare potențiometrică	% gr. anhidridă maleică calculată teoretic pentru copolimer 1:1
	%C		%H			
	determinat	calculat*	determinat	calculat*		
EMA	57,88	57,13	5,14	4,80	77,21	77,77
VAMA	52,86	52,18	4,72	4,38	52,85	53,26

* Valorile calculate pentru copolimerii alternanți (1:1)

Calculul cantitativ pentru prima grupă carboxilică indică caracterul alternant (1 : 1) al copolimerilor.

Structura alternantă a copolimerilor a fost confirmată și de microanaliza elementară (tabelul 1).

Apariția unui singur salt de potențial la titrarea potențiometrică s-a observat și în cazul utilizării altor solvenți polari ca mediu de titrare, cum ar fi cetonele.

În figura 3 se prezintă titrarea copolimerului VAMA solvit în acetonă, cu aceeași bază organică.

O comportare similară a copolimerilor a fost evidențiată și la titrarea în mediu neapos cu hidroxizi alcalini (fig. 4 și 5).

Prezența unui singur salt de potențial pe curbele de titrare, indicată și în cazul altor polimeri [3], se datorează constantei slabe de disociere a celei de a doua grupe carboxilice.

Titrarea potențiometrică a copolimerului etilenă-anhidridă maleică în mediu de dimetilformamidă cu soluție de KOH 0,1N în izopropanol a făcut posibilă apariția unui nou salt de potențial ce caracterizează a doua grupă carboxilică (fig. 6). Acest salt de potențial este rezultatul proprietăților de diferențiere ale acoolului izopropilic la titrarea acizilor dicarboxilici [111, 12].

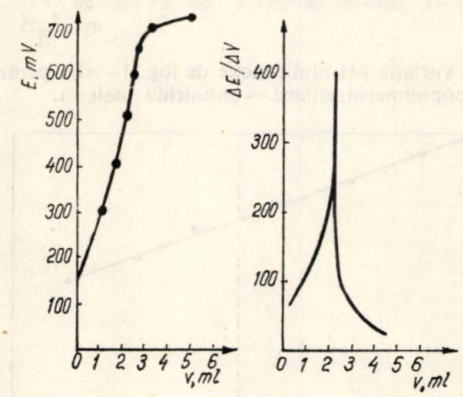


Fig. 1. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului etilenă-anhidridă maleică solvit în dimetilformamidă și titrat cu hidroxid de tetraetilamoniu.

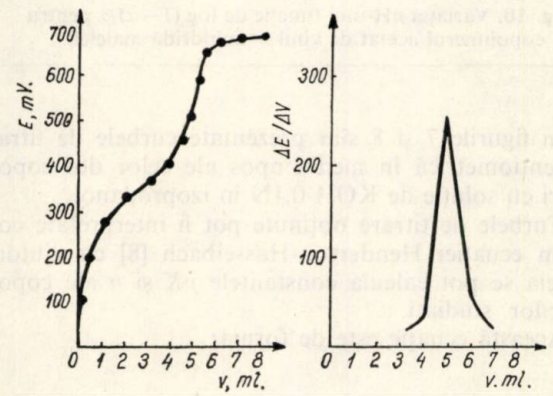


Fig. 2. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului acetat de vinil-anhidridă maleică solvit în dimetilformamidă și titrat cu hidroxid de tetraetilamoniu.

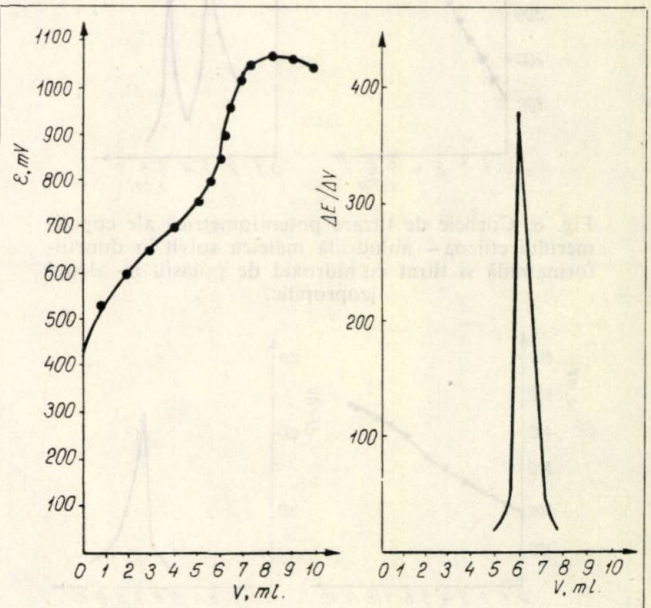


Fig. 3. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului acetat de vinil—anhidridă maleică solvit în acetonă și titrat cu hidroxid de tetraetilamoniu.

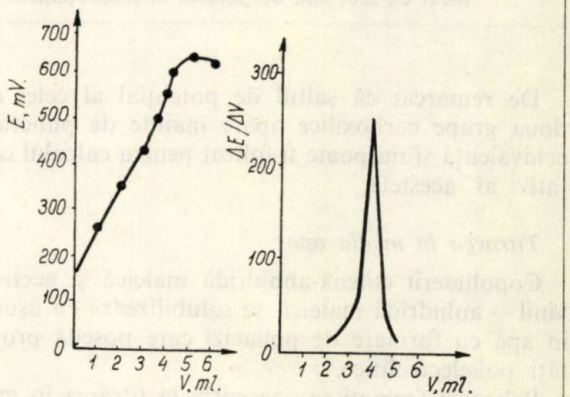


Fig. 4. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului—etilenă anhidridă maleică solvit în dimetilformamidă și titrat cu hidroxid de potasiu.

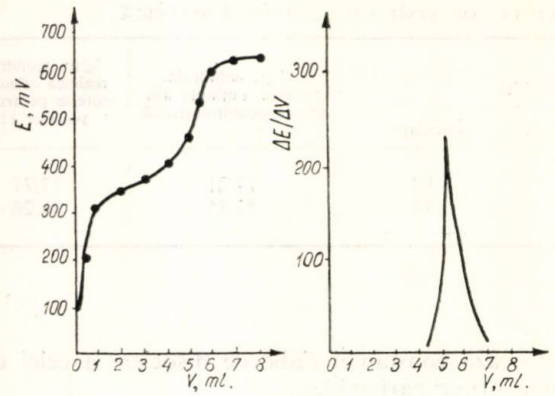


Fig. 5. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului acetat de vinil — anhidridă maleică solvit în dimetilformamidă și titrat cu hidroxid de potasiu:

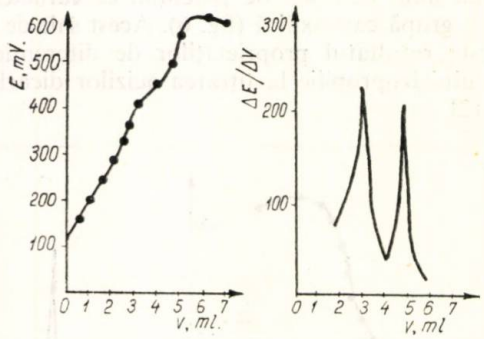


Fig. 6. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului etilenă — anhidridă maleică solvit în dimetilformamidă și titrat cu hidroxid de potasiu în alcool izopropilic.

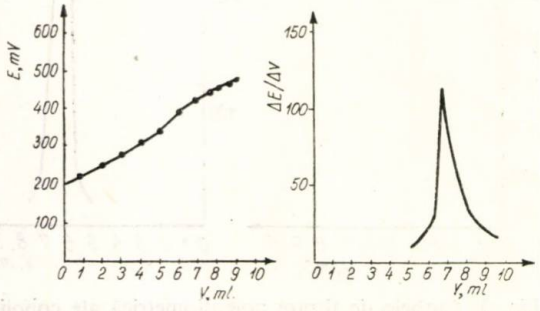


Fig. 7. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului etilenă — anhidridă maleică solvit în apă și titrat cu hidroxid de potasiu în izopropanol.

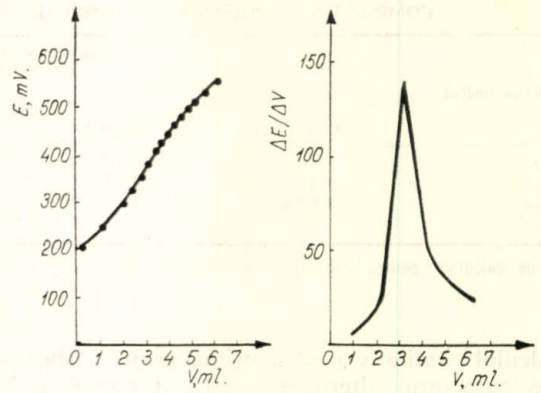


Fig. 8. Curbele de titrare potențiometrică ale copolimerului acetat de vinil — anhidridă maleică solvit în apă și titrat cu hidroxid de potasiu în izopropanol.

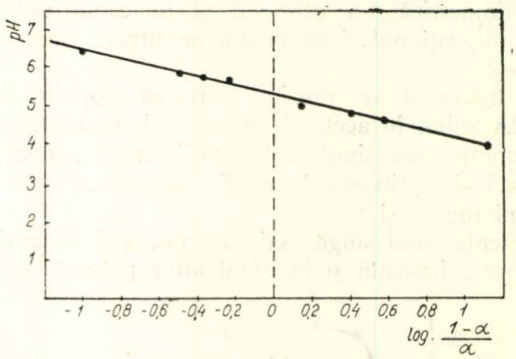


Fig. 9. Variația pH-ului funcție de log $(1-\alpha)/\alpha$ pentru copolimerul etilenă — anhidridă maleică.

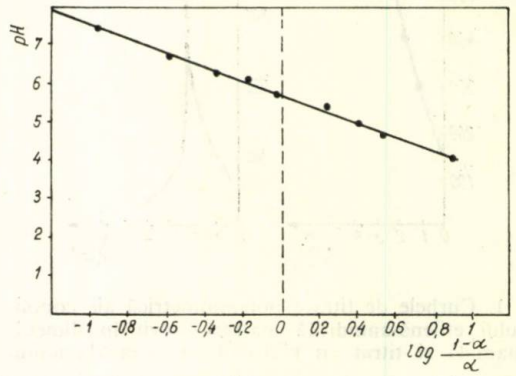


Fig. 10. Variația pH-ului funcție de log $(1-\alpha)/\alpha$ pentru copolimerul acetat de vinil — anhidridă maleică.

De remarcat că saltul de potențial al celei de a doua grupe carboxilice apare înainte de punctul de echivalență și nu poate fi folosit pentru calculul cantitativ al acesteia.

Titrarea în mediu apos

Copolimerii etilenă-anhidridă maleică și acetat de vinil — anhidridă maleică se solubilizează cu ușurință în apă cu formare de poliacizi care posedă proprietăți polielectrolitice.

Poliacizii formați se comportă la titrarea în mediu apos ca un poliacid monobazic cu un conținut de grupe carboxilice egal cu jumătate din conținutul real al acestora în copolimer.

În figurile 7 și 8 sînt prezentate curbele de titrare potențiometrică în mediu apos ale celor doi copolimeri cu soluție de KOH 0,1N în izopropanol.

Curbele de titrare obținute pot fi interpretate conform ecuației Henderson-Hasselbach [8] cu ajutorul căreia se pot calcula constantele pK și n ale copolimerilor studiați.

Această ecuație este de forma:

$$pH = pK - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

în care pK este logaritmul constantei de ionizare, n o constantă și α este gradul de neutralizare, definit

astfel încît $\alpha = 1$ la punctul de echivalenţă al primei grupe acide a compusului dicarboxilic [13].

Parametrii *pK* şi *n* depind puternic de proprietăţile fizice ale polielectrolitului şi de mediul de titrare [14].

Conform ecuaţiei amintite, constantele *pK* şi *n* pot fi evaluate prin reprezentarea grafică a *p*H-lui în funcţie de log $(1-\alpha)/\alpha$.

Aceste reprezentări sînt date în figurile 9 şi 10 pentru copolimerii etilenă-anhidridă maleică şi acetat de vinil-anhidridă maleică. Valorile *pK* şi *n* sînt parametrii dreptelor.

Valorile acestor parametri sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTE *pK* ŞI *n* PENTRU COPOLIMERII EMA ŞI VAMA

Copolimerul	*pK*	*n*
EMA	5,65	1,62
VAMA	5,25	1,16

Reprezentările grafice ale *pH*-lui în funcţie de log $(1-\alpha)/\alpha$ au evidenţiat faptul că titrarea potenţiometrică a copolimerilor EMA şi VAMA poate fi descrisă prin ecuaţia Henderson-Hasselbach, pentru prima grupă carboxilică.

Alura reprezentării grafice, care este în mod riguros o dreaptă în cazul titrării primei grupe carboxilice, arată faptul că nu există nici o deviaţie a pantei ($n \approx 1$).

Acest fapt dovedeşte că titrarea primei grupe carboxilice este similară titrării acizilor organici monobazici [8].

Valoarea *pK* pentru titrarea primei grupe carboxilice este o măsură a constantei de disociere, şi fiecare grupă carboxilică primară disociază independent de ionizarea celorlalte grupe.

Ecuaţia Henderson-Hasselbach poate fi utilizată şi pentru studierea conformaţiei macromoleculare a copolimerilor la diferite grade de neutralizare [14], precum şi pentru calcularea valorilor parametrilor termodinamici (entropie, entalpie liberă), implicaţi în procesul de tranziţie conformaţională.

Concluzii

1. Compoziţia copolimerilor alternanţi EMA şi VAMA poate să fie caracterizată prin titrare potenţiometrică în mediu neapos cu baze organice sau anorganice.

În cazul titrării cu soluţii de hidroxizi alcalini în izopropanol s-a evidenţiat şi apariţia celui de al doilea salt de potenţial, dar fără să poată fi folosit pentru calcule cantitative.

2. Curbele de titrare ale acestor copolimeri în mediu apos cu hidroxizi alcalini, au permis calcularea constantelor *pK* şi *n*, pentru prima grupă carboxilică, în conformitate cu ecuaţia Henderson-Hasselbach.

Bibliografie

1. * * * Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, John Wiley, 1964, p. 67.
2. Andrei, C., Tomescu, V., Mat. Plastice **10**, 1973, p. 425.
3. Bianchi, E., Ciferri, A., Parodi, R., Rampone, R., Tealdi, A., J. Phys. Chem. **74**, nr. 5, 1970, p. 1050.
4. * * * Pat. Ger. Offen 1908290, Cl CO8fg, 1970.
5. Wallis, C., Grinstein, A., Melnick, J. L., Fields, J. E., Appl. Microbiol. **18**, nr. 6, 1969, p. 1007.
6. Hodnett, M. E., Purdie, M., Dunn, W. J., Harger, J. S., J. Med. Chem. **12**, nr. 5, 1969, p. 1118.
7. Lustig, B., Wachtel, H., Biochem. Z. **298**, 1938, p. 330.
8. Garrett, R. E., Guile, L. R., J. Am. Chem. Soc. **73**, nr. 10, 1951, p. 4533.
9. Nanu, I., Andrei, C., Bul. St. Tehnic I. P. Timişoara, **17**, nr. 31, Fas. 1, 1972, p. 7.
10. Cohen, R. S., Anal. Chem. **38**, 1966, p. 158.
11. Kreşkov, P. A., Bikova, N. L., Kazarian, A. N., Titrarea în mediu neapos, Ed. Tehnică, 1969, p. 132.
12. Demcenco, A. P., Boico, P. V., Tanciuc, V. I., Visocomol. Soedin. A. **13**, nr. 12, 1971, p. 2808.
13. Dubin, P., Strauss, P. U., J. Phys. Chem. **71**, 1967, p. 2757.
14. Leyte, J. C., Mandel, M., J. Polym. Sci. A, **2**, nr. 4, 1964, p.1879.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI CATALIZATOR PENTRU OXIDAREA PARŢIALĂ A HIDROCARBURILOR

BREVET R.S.R. Nr. 57396

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea unui catalizator folosit la oxidarea parţială a hidrocarburilor, pe bază de oxid de nichel pe suport de alumină.

În scopul creşterii rezistenţei mecanice şi a activităţii în timp a catalizatorului, se efectuează omogenizarea unui amestec de oxid de nichel, oxid de aluminiu şi grafit, cu o cantitate de pînă la 40% aluminat de calciu şi/sau magneziu, conţinînd pînă la 35% oxid de calciu, pînă la 30% oxid de magneziu, restul fiind oxid de aluminiu. Materialul astfel obţinut se umezeşte cu o soluţie de 10—20% răşină ureoformaldehidică în apă, se usucă la aer, se granulează, se tabletează, se tratează cu abur şi se calcinează.

Procedeul permite obţinerea unui catalizator cu o rezistenţă mecanică şi chimică ridicată, lipsit de silice şi cu o porozitate ce poate varia în limite largi.

Dosar nr. 63963 Int.Cl.: B 01 J 11/02
Data înregistrării: 18.07.1970 Cl.: 12 g 4/01
Data publicării: 16.08.1974 C.Z.U.: 55.44

Autori:
Ing. Popa Oliviu
Ing. Şerban Ion Blejoiu
Gheorghe Urziceanu

Titular:
Combinatul chimic — Craiova

▲ ▲ ▲

GEORGE E. BAIULESCU
VASILE V. COȘOFREȚ

Realizarea, evaluarea analitică și aplicațiile unui nou electrod-membrană Cu^{2+} -selectiv în stare lichidă

D.C.543.257.1

The Cu^{2+} — selective membrane-electrode in liquid state suggested presents a nernstian response to Cu^{2+} in the $10^{-1}-10^{5}$M domaine. It has been achieved by using the copper pyrolidindithiocarbamate (10^{-3}M) in chloroform as a liquid membrane. The response time of the electrode does not exceed 2 minutes and the reproductibility of the measurements of potential is good. The influence of *p*H and foreign cations in the electrode response has been studied. The electrode has been used in potentiometric titrations of precipitation and complexation in which the Cu^{2+} ions participate.

În cîteva lucrări anterioare [1—9] s-a arătat posibilitatea obținerii unor electrozi ion-selectivi în stare lichidă, prin impregnarea unei bare de grafit cu diferiți chelați metalici solubili în solvenți organici adecvați, nemiscibili cu apa. Dacă la electrozii ion-selectivi în stare solidă, materialul electroactiv este constituit în majoritatea cazurilor dintr-un precipitat greu solubil, în cazul electrozilor-membrană în stare lichidă, precipitatul greu solubil este înlocuit cu un chelat metalic puțin disociat, solubil într-un solvent organic.

În prezenta lucrare se descrie un nou electrod-membrană Cu^{2+} -selectiv în stare lichidă, a cărui membrană constă din pirolidinditiocarbamat de cupru (II) în cloroform (10^{-3}M).

Partea experimentală și rezultate

Aparatură și reactivi

Diferențele de potențial s-au măsurat cu un *p*H-metru MV 84 (Clamann & Grahnert, Dresden) și cu potențiometrul Servogor S(Goerz Electro, Wien). Curbele de titrare potențiometrică s-au trasat utilizînd *p*H-metrul titrator TTT1, prevăzut cu autobiureta ABU-12 și înregistratorul titrigraf SBR 2c(Radiometer). Electrodul saturat de calomel tip K 401 (Radiometer) s-a folosit ca electrod de referință. Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

Obținerea materialului electroactiv (membrana lichidă)

Într-o pîlnie de separare de 100 cm^3, în care se găsesc 10 cm^3 $CuSO_4$ 10^{-2}M(*p*H = 1, realizat cu H_2SO_4) se adaugă o cantitate stoichiometrică de pirolidinditiocarbamat de amoniu (în 5 ml apă distilată). Precipitatul obținut se extrage cu 25 ml $CHCl_3$ (timp de agitare, 2 min). După separarea fazelor, faza organică se usucă pe Na_2SO_4 anhidru și hîrtie de filtru, iar în final se aduce la balon cotat de 100 cm^3 cu $CHCl_3$. Membrana astfel obținută are concentrația 10^{-3}M.

Construcția electrodului

Electrodul s-a construit așa cum s-a descris anterior [7—9], impregnînd bara de grafit de la capătul unui tub de teflon cu pirolidinditiocarbamat de Cu(II) în $CHCl_3$ (10^{-3}M). Potențialul este preluat de un fir de oțel inoxidabil (înșurubat în bara de grafit), care elimină astfel electrodul intern de referință. Electrodul astfel obținut se păstrează în aceeași fază organică ca cea internă, iar între măsurători se spală cu apă distilată.

Răspunsul electrodului la Cu^{2+}

Măsurătorile de f.e.m. s-au realizat utilizînd următoarea celulă electrochimică:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv	$Cu^{2+}(C_{Cu^{2+}})\mu = 0{,}4(KNO_3)$	E.S.C.	(I)

F.e.m. a acestei celule este dată de ecuația:

$$E_I = E'_0 + 0{,}029 \log [Cu^{2+}] \qquad (1)$$

unde E'_0 reprezintă potențialul standard al celulei. Electrodul-membrană realizat cum s-a descris mai sus este selectiv la ionii Cu^{2+}. Curba de calibrare obținută reprezentînd E(mV)-*p*[Cu^{2+}] este liniară în domeniul 10^{-1}—10^{-5}M, cu o pantă de 29 mV/decadă de concentrație (fig. 1).

Prin extrapolarea curbei din figura 1 la *p*[Cu^{2+}] = 0 se obține potențialul standard aparent al electrodului-membrană față de E.S.C. a cărui valoare este E'_0 = = +344 mV (la temperatura camerei), valoare apropiată de a electrodului realizat anterior [9].

*Influența p*H*-ului*

Din figura 2, unde se reprezintă influența *p*H-ului asupra electrodului-membrană la diferite concentrații de Cu^{2+} se observă că domeniul de *p*H în care poate fi utilizat electrodul este în funcție de concentrația Cu^{2+} din probă. Toate măsurătorile de potențial s-au realizat între *p*H 4,0—5,0 (realizat cu H_2SO_4 și NaOH).

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SELECTIVITATE PENTRU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Cu^{2+} -SELECTIV ÎN STARE LICHIDĂ

Cationul interferent	Sarea folosită	Tăria ionică (KNO_3)	pH	E_{II} (mV)	$K_{Cu^{2+}, M^{z+}}$	pK
Fe^{2+}	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4	4,00	+198	$9,33 \cdot 10^{-4}$	3,03
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,4	4,00	+205	$1,62 \cdot 10^{-3}$	2,79
Co^{2+}	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,4	4,00	+208	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,69
Sn^{2+}	$SnCl_2$	0,4	2,40	+211	$2,63 \cdot 10^{-3}$	2,58
Cd^{2+}	$CdCl_2 \cdot H_2O$	0,4	4,00	+214	$3,31 \cdot 10^{-3}$	2,48
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	0,4	4,00	+217	$4,26 \cdot 10^{-3}$	2,37
Ni^{2+}	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4	4,00	+223	$6,76 \cdot 10^{-3}$	2,17

Selectivitatea electrodului

Coeficienții de selectivitate, $K_{Cu^{2+}, M^{z+}}$, au fost calculați prin metoda propusă de Srinivasan și Rechnitz [10], utilizînd relația:

$$\log K_{Cu^{2+}, M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0,029} + \log [Cu^{2+}] - \log [M^{z+}]^{2/z} \quad (2)$$

unde E_I reprezintă f.e.m. a celulei (I), pentru $C_{Cu^{2+}} = 10^{-2}$M (μ = 0,4, KNO_3), iar E_{II}, f.e.m. a unei celule de tipul:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv	$M^{z+}(C_{M^{z+}} = 10^{-2}M)$, μ = 0,4 (KNO_3)	E.S.C. (II)

M^{z+} reprezintă principalii cationi metalici ce formează cu pirolidinditiocarbamatul de amoniu, chelați mai mult sau mai puțin stabili. În tabelul 1 sînt trecute valorile astfel obținute.

Răspunsul dinamic al electrodului și reproductibilitatea

Timpii de răspuns ai electrodului sînt în funcție de concentrația Cu^{2+} din soluția apoasă de măsurat. În soluții diluate (10^{-5}—10^{-4}M) potențialul atinge o valoare constantă în mai puțin de două min., iar în soluții mai concentrate (10^{-3}—10^{-1}M) timpii de răspuns sînt de cîteva secunde.

Reproductibilitatea măsurătorilor de potențial s-a testat în domeniul 10^{-1}—10^{-5} M $CuSO_4$ (μ = 0,4 KNO_3) într-un interval de 4 săptămîni. Potențialele nu se modifică decît cu ± 5 mV, panta electrodului rămînînd aceeași (tabelul 2).

Tabelul 2

REPRODUCTIBILITATEA MĂSURĂTORILOR DE POTENȚIAL PENTRU ELECTRODUL-MEMBRANĂ Cu^{2+} -SELECTIV ÎN STARE LICHIDĂ

Concentrația Cu^{2} (moli/l) μ = 0,4	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
E(mV)	+198 ± 5	+227 ± 4	+256 ± 4	+286 ± 4	+315 ± 5

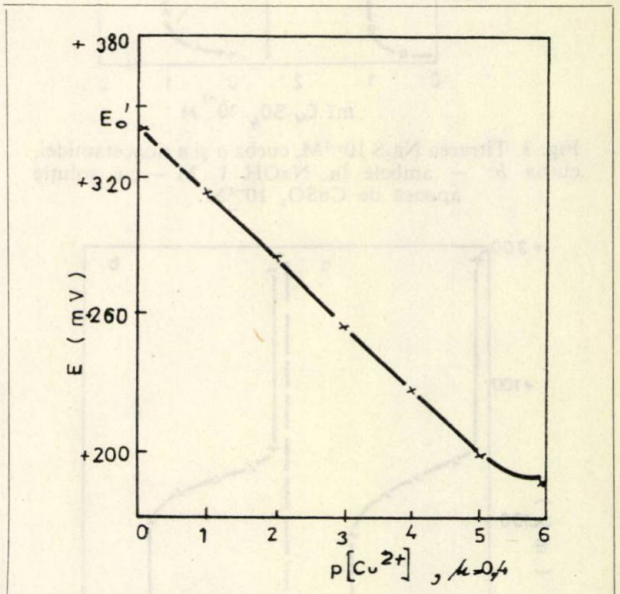


Fig. 1. Răspunsul electrodului la soluții apoase de $CuSO_4$.

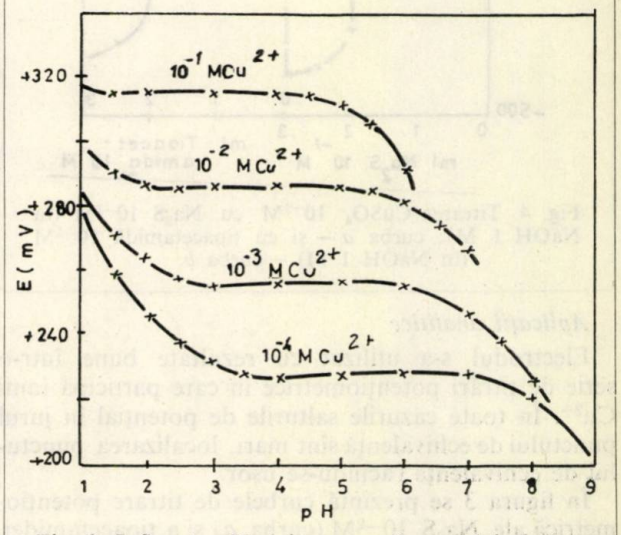


Fig. 2. Influența pH-ului asupra răspunsului electrodului.

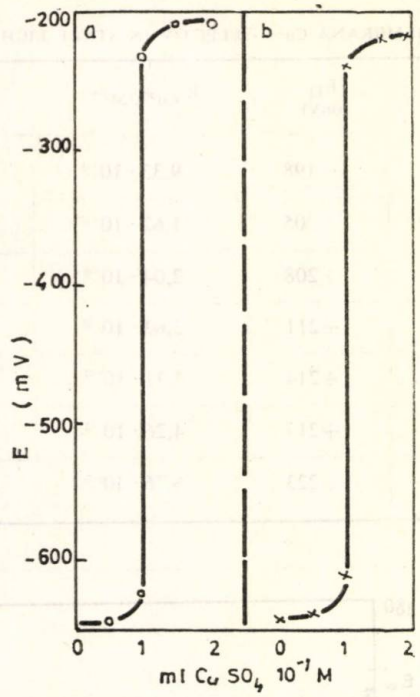


Fig. 3. Titrarea Na_2S 10^{-1}M, curba *a* şi a tioacetamidei, curba *b*: — ambele în NaOH 1 M — cu soluţie apoasă de $CuSO_4$ 10^{-1}M.

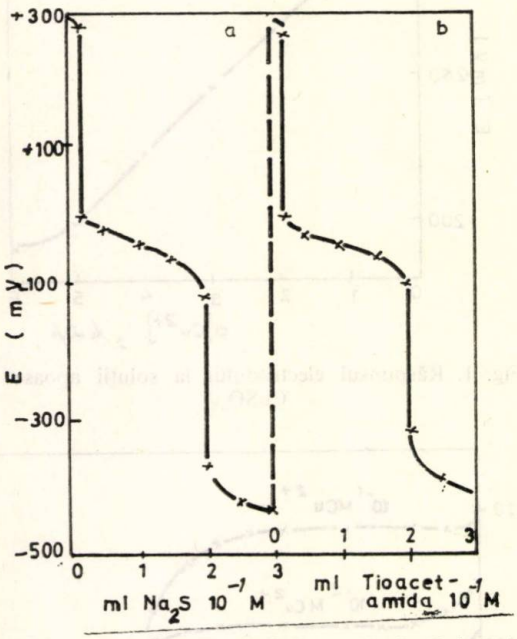


Fig. 4. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-2}M cu Na_2S 10^{-1}M (în NaOH 1 M): curba *a* — şi cu tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1 M) — curba *b*.

Aplicaţii analitice

Electrodul s-a utilizat cu rezultate bune într-o serie de titrări potenţiometrice în care participă ionii Cu^{2+}. În toate cazurile salturile de potenţial în jurul punctului de echivalenţă sînt mari, localizarea punctului de echivalenţă făcîndu-se uşor.

În figura 3 se prezintă curbele de titrare potenţiometrică ale Na_2S 10^{-2}M (curba *a)* şi a tioacetamidei, 10^{-2}M (curba *b)* — ambele în NaOH 1M — cu soluţia apoasă de $CuSO_4$ 10^{-1}M.

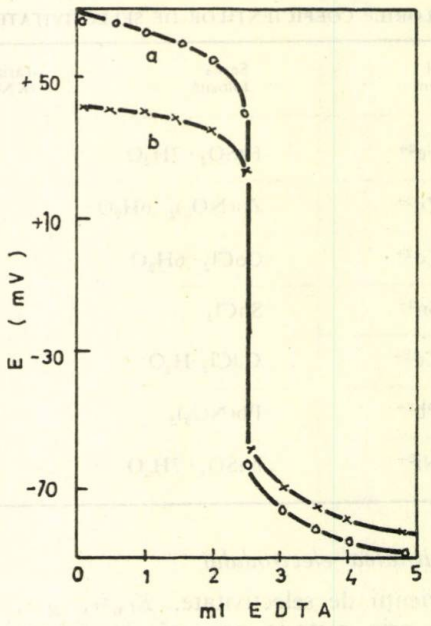


Fig. 5. Titrarea $CuSO_4$ la diferite concentraţii (în NH_3 10^{-1}M) cu soluţii apoase de EDTA:
a — $CuSO_4$ 10^{-2}M + EDTA 10^{-1}M; b — $CuSO_4$ 10^{-3}M + EDTA 10^{-2}M.

În figura 4 (curbele *a* şi *b)* sînt prezentate curbele de titrare potenţiometrică ale $CuSO_4$ 10^{-2}M cu Na_2S 10^{-1}M şi respectiv cu tioacetamidă 10^{-1} M (ambii titranţi în NaOH 1 M). Primul salt de potenţial (de pe ambele curbe) corespunde precipitării $Cu(OH)_2$, iar următorul precipitării CuS.

În figura 5 sînt trecute curbele de titrare complexonometrice ale $CuSO_4$ (10^{-2} M- curba *a;* 10^{-3}M- curba *b)* în NH_3 10^{-1}M cu soluţii apoase de EDTA (10^{-1}M, respectiv 10^{-2}M).

Concluzii

Electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv, în stare lichidă propus în această lucrare s-a obţinut impregnînd o bară de grafit ataşată la capătul unui tub de teflon cu soluţie cloroformică de pirolidinditiocarbamat de Cu(II) (10^{-3}M). Electrodul prezintă un răspuns nernstian la Cu^{2+} în domeniul de concentraţie 10^{-1}—10^{-5}M. Timpul de răspuns al electrodului este mai mic de 2 min., iar reproductibilitatea măsurătorilor de potenţial bună. Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Fe(II), Sn(II) nu interferă în răspunsul electrodului. Electrodul s-a utilizat într-o serie de titrări potenţiometrice de precipitare şi complexare în care participă ionul Cu^{2+}.

Bibliografie

1. Růžička, J. şi Tjell, J.Chr. Anal. Chim. Acta, **47**, 1969, p. 475.
2. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr., Patent appl. No. 3789/69 Denmark,
3. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346,
4. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970, p. 1.
5. Růžička, J. şi Rald, K., Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 1.
6. Burdin, A., Mesplede, J. şi Porthault, M., C. R. Acad. Sci; Ser. C. **276**, 1973, p. 65.
7. Coşofreţ, V. V., Rev. Chim. **25**, nr, 10, 1974, p. 836.
8. Baiulescu, G. E., Coşofreţ, V. V. şi Cristescu, C. Rev. Chim. **26**, nr. 5, 1975, p. 429.
9. Baiulescu, G. E. şi Coşofreţ, V. V., Rev. Chim., **26**, **26**, nr. 12, 1975, p. 1051.
10. Srinivasan, K. şi Rechnitz, G. A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203.

* * *

IONEL CĂTĂLIN POPESCU
MARIANA HĂLĂLĂU

Determinarea conținutului de iodat din sarea de bucătărie iodată folosind un electrod-membrană I^--selectiv și metoda adaosului cunoscut

D. C. 546.155:543.25

The paper presents a simple, precise and reproducible method for determining small quantities of iodate in kitchen salt by using the I^--selective membrane electrode and the method of the known admixture.

În continuarea studiilor întreprinse pentru utilizarea electrozilor-membrană ion-selectivi solizi elaborați anterior*, în prezenta lucrare este expusă o metodă de determinare a conținutului de iodat din sarea de bucătărie iodată. Pentru aceasta este utilizat un electrod-membrană I^--selectiv [1] și metoda adaosului cunoscut [2] după ce, în prealabil, iodatul a fost redus la iodură cu clorură stanoasă în mediu acid. Rezultatele determinărilor astfel efectuate, au fost confruntate cu rezultatele obținute folosind metoda recomandată de normativele în vigoare (STAS 8934/9—1971).

Partea experimentală

Potențialul electrodului-membrană I^--selectiv s-a evaluat măsurîndu-se f.e.m. a celulei electrochimice;

E.S.C.	Punte de sare (KNO_3 10^{-1} M agar-agar 1%)	Soluție test	Electrod-membrană I^--selectiv	(1)

folosind un milivoltmetru electronic (Clamann-Grahnert tip MV-85). Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei în soluții agitate magnetic.

Soluțiile test au fost preparate prin diluarea unei soluții stoc de KI 10^{-1} M obținută prin cîntărire. În același mod au fost preparate și soluțiile standard pentru metoda adaosului cunoscut. Pentru ajustarea forței ionice s-a folosit KNO_3.

Modul de lucru și reactivii pentru determinarea iodometrică a conținutului de iodat din sarea de bucătărie au fost cele indicate în STAS 8934/9—1971.

Pentru determinarea iodatului din sarea de bucătărie cu ajutorul electrodului membrană I^--selectiv s-a procedat mai întîi la reducerea acestuia la iodură. În acest scop într-o probă de 50 ml dintr-o soluție de 200 g/l sare de bucătărie, acidulată cu 5 ml HNO_3 0,1 N, se adaugă 0,5 ml soluție $SnCl_2$ 50%.

* În cadrul Catedrei de chimie analitică a Facultății de chimie din Cluj-Napoca au fost realizați electrozi-membrană solizi selectivi pentru: Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, S^{2-}. Electrozii respectivi sînt produși în serie mică de către Laboratorul de cercetări de chimie analitică a facultății de chimie din Cluj-Napoca.

Rezultate experimentale

Înaintea determinărilor propriu-zise s-a verificat reproductibilitatea metodei propuse efectuîndu-se o serie de determinări de iodură pe probe sintetice. Pentru aceasta s-au luat probe de cîte 100 ml de iodură de potasiu, în domeniul de concentrații 10^{-4}—10^{-6} M, de forță ionică constantă ($I = 10^{-1}$ M) și s-au „titrat" cu soluții standard corespunzătoare, de iodură de potasiu de 100 de ori mai concentrate decît proba „titrată" ($I = 10^{-1}$ M). Măsurîndu-se potențialul electrodului-membrană I^--selectiv aflat în probă, pentru fiecare adaos de 0,5 ml soluție standard de KI și reprezentîndu-se datele E(mV)-V(ml), astfel obținute, pe o hîrtie semiantilogaritmică (hîrtie Gran [2]), s-au obținut dreptele din figura 1 (*a*, *b*, *c*). Extrapolările acestora către ordonată nulă, taie pe abscisă segmentele aflate în stînga originii (v. extrapolare) care înlocuite în relația:

$$c_x = -\frac{V_{\text{extrapolare}}}{V_{\text{probă}}} C_{\text{standard}} \qquad (2)$$

permit aflarea imediată a concentrației probei.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII IODURII PRIN METODA ADAOSULUI CUNOSCUT FOLOSIND ELECTRODUL-MEMBRANĂ I-SELECTIV

Proba	Extrapolare grafică, M		
	100 ml KI 10^{-4} M + KI 10^{-2} M	100 ml KI 10^{-5} M + KI 10^{-3} M	100 ml KI 10^{-6} M + KI 10^{-4} M
Martor	0,00	$5{,}50.10^{-6}$	$6{,}00.10^{-7}$
1	$8{,}00.10^{-3}$	$1{,}20.10^{-5}$	$1{,}30.10^{-6}$
2	$8{,}00.10^{-3}$	$1{,}15.10^{-5}$	$1{,}40.10^{-6}$
3	$8{,}00.10^{-3}$	$1{,}10.10^{-5}$	$1{,}40.10^{-6}$
Extrapolare medie corectată, *M*	$8{,}00.10^{-3}$	$6{,}00.10^{-6}$	$7{,}67.10^{-7}$
$S^*_{\bar{V}}/\bar{V}$, %	0,00	3,30	3,90

* Coeficientul de variație.

necorectate, rezultatele corectate față de proba martor, precum și coeficientul de variație corespunzător determinărilor efectuate pentru cele 3 nivele de concentrație studiate.

Pentru determinarea conținutului de iodat din sarea de bucătărie (sare alimentară iodată Salina Ocna Mureș) s-a procedat conform STAS 8934/9—1971 obținîndu-se rezultatele din tabelul 2.

Determinările efectuate cu metoda propusă pe probe de 50 ml din soluția de 200 g/l sare de bucătărie în care iodatul a fost în prealabil redus la iodură, s-au efectuat în mod analog determinărilor pe probe sintetice, cu singura deosebire că soluția standard a fost o soluție de KI 10^{-2} M cu 190 g NaCl/l (pentru J = ct.). Datele experimentale obținute sînt reprezentate în figura 2, iar în tabelul 3 sînt prezentate rezultatele determinărilor.

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII IODATULUI DIN SAREA DE BUCĂTĂRIE FOLOSIND METODA VOLUMETRICĂ (STAS 8934/9—71)

Proba	ml $Na_2S_2O_3$ 5.10^{-2}N (f = 1,250)	g KIO_3/100 g NaCl
1	0,08	0,0107
2	0,08	
3	0,08	

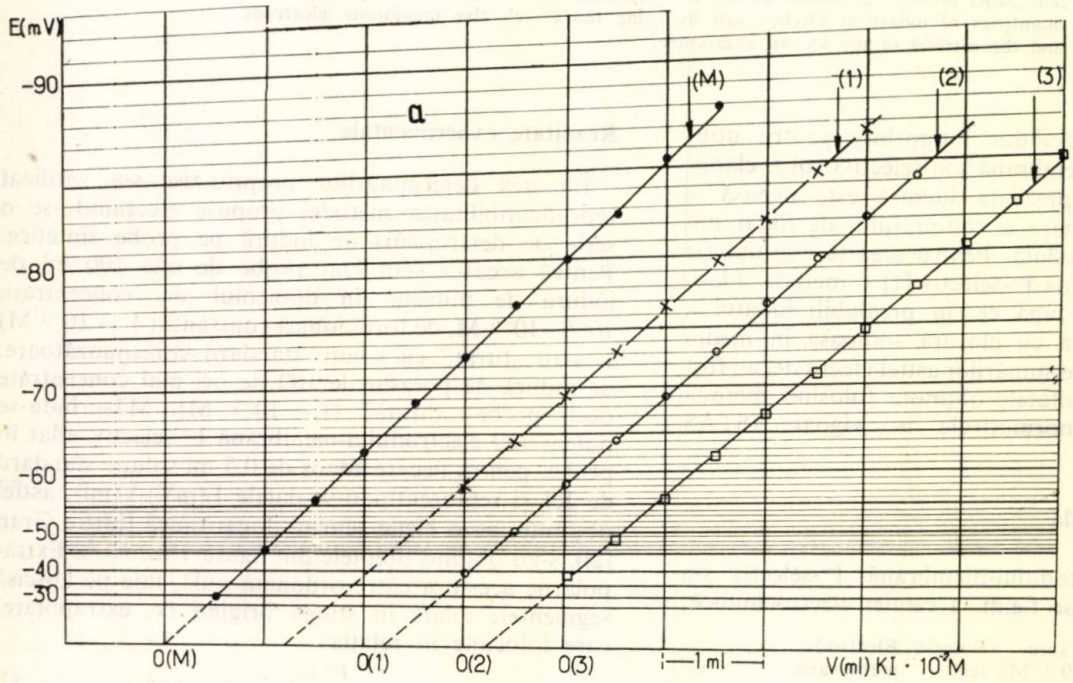
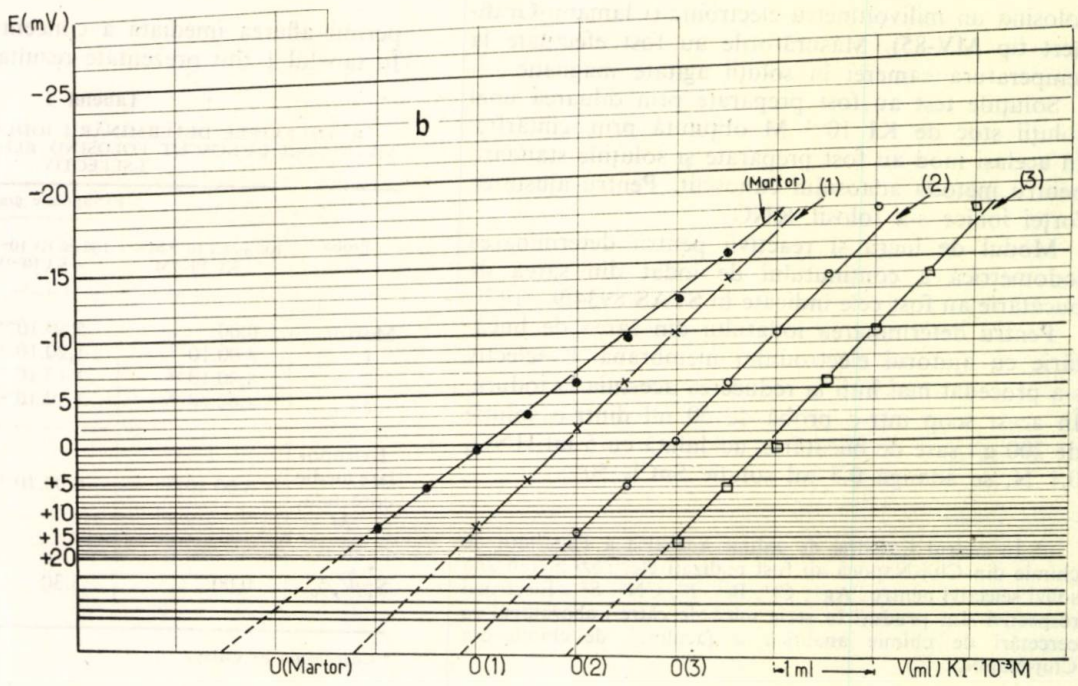


Fig. 1. Determinarea iodurii folosind electrodul-membrană I^--selectiv prin metoda adaosului cunoscut (V_{proba} = 100 ml): *a* — $C_{probă} = 10^{-4}$M KI. $C_{standard} = 10^{-2}$M KI; J = 0,1; *b* — $C_{probă} = 10^{-5}$M KI. $C_{standard} = 10^{-3}$M KI; J = 0,1; *c* — $C_{probă}$ 10^{-6}M KI. $C_{standard} = 10^{-4}$M KI, J = 0,1.



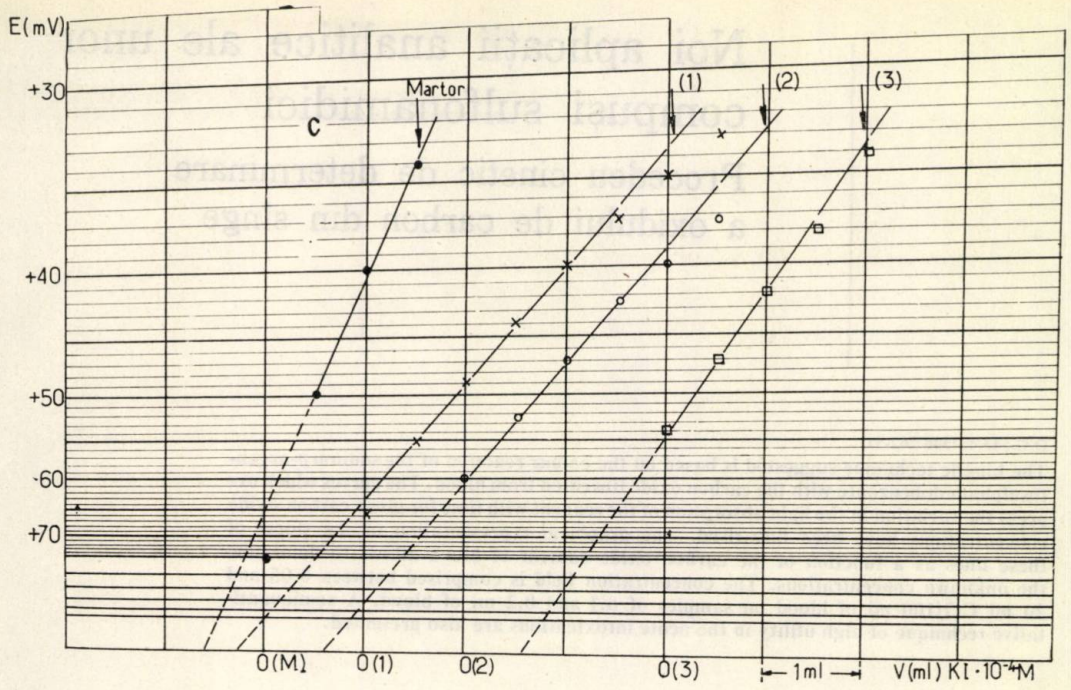


Fig. 1 c

Concluzii

În primul rînd, din examinarea rezultatelor prezentate în tabelul 1 se poate observa că determinarea iodurii prin metoda adaosului standard folosind electrodul-membrană I^--selectiv este reproductibilă.

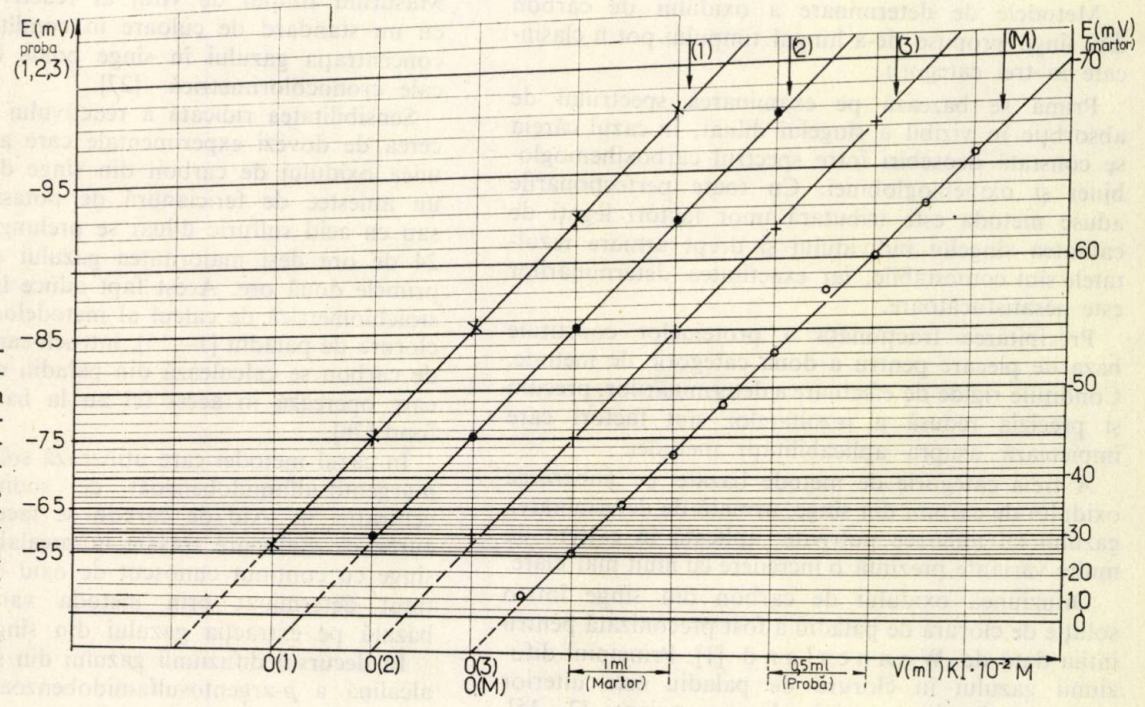


Fig. 2. Determinarea conținutului de iodat din sarea de bucătărie, după transformarea prealabilă în iodură, folosind electrodul-membrană I^- selectiv și metoda a adaosului cunoscut. ($V_{probă}$ = = 100 ml; $C_{standard} = 10^{-2}$ M KI, cu 190 g/l NaCl pură).

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII CONȚINUTULUI DE IODAT DIN SAREA DE BUCĂTĂRIE PRIN METODA ADAOSULUI CUNOSCUT FOLOSIND ELECTRODUL-MEMBRANĂ I-SELECTIV

Proba	Extrapolare grafică, M	Extrapolare corectată medie, M	$s_{\bar{V}}/\bar{V}$, % *	g KIO_3/100 g NaCl
Martor	0,00			
1	$4{,}90.10^{-3}$	$4{,}93.10^{-3}$	0,60	0,0105
2	$4{,}90.10^{-3}$			
3	$5{,}00.10^{-3}$			

* Coeficientul de variație.

Pe această bază, precum și din compararea datelor prezentate în tabelul 2 și 3, în al doilea rînd, se poate constata că metoda propusă pentru determinarea conținutului de iodat din sarea de bucătărie este exactă și precisă.

Date fiind simplitatea și obiectivitatea metodei propuse (determinare instrumentală) se poate afirma că aceasta poate fi considerată mai convenabilă decît metoda recomandată de STAS.

Bibliografie

1. Popescu, I. C., și Hălălău, M., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p.
2. * * * Orion Research Inc., Newsletter, **2**, 1970, p. 49.

* * *

TULIU SIMONESCU
VASILE RUSU

Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici

Procedeu cinetic de determinare a oxidului de carbon din sînge

D.C.543.43:546.262-31

The kinetic technique suggested is based on the colour reaction of the sodium *p*-argentosulphamidobenzoate with the carbon oxide liberated from blood. The curves which express the variation in the light absorption of the reagent with time for given carbon oxide concentrations have been linearised. The graphical representation of the slopes of these lines as a function of the carbon oxide content of blood allows to determine the unknown concentrations. The concentration field is comprised between 0.05 and 20 ml CO/100 ml of blood on samples of 0.1 and 0.2 ml of blood. A semiquantitative technique of high utility in the acute intoxications are also presented.

Metodele de determinare a oxidului de carbon din sînge propuse de-a lungul timpului pot fi clasificate în trei categorii.

Prima se bazează pe examinarea spectrului de absorbție în vizibil a sîngelui diluat, în cazul căreia se constată deosebiri între spectrul carboxihemoglobinei și oxihemoglobinei. Cu toate perfecționările aduse metoda este tributară unor factori legați de calitatea sîngelui individului și drept urmare rezultatele sînt contestabile, iar exactitatea determinărilor este nesatisfăcătoare.

Precipitarea fracționată a proteinelor constituie baza de plecare pentru a doua categorie de metode. Condițiile rigide de efectuare a determinărilor, precum și precizia redusă a rezultatelor sînt factori care împietează asupra aplicabilității metodei.

A treia categorie de metode bazate pe eliberarea oxidului de carbon din sînge, urmată de determinarea gazului cu mijloace potrivite, aplicată în extrem de multe variante prezintă o încredere cu mult mai mare.

Difuziunea oxidului de carbon din sînge într-o soluție de clorură de paladiu a fost preconizată pentru întîia dată de W e n n e s l a n d [1]. Principiul difuziunii gazului în clorură de paladiu este ulterior aplicat și de alți autori în diverse variante [2—15].

În anul 1955 C i u h a n d u propune ca reactiv de determinare a oxidului de carbon din aer, combinația de argint a acidului *p*-sulfamidobenzoic în mediu puternic alcalin [16] care este redusă cu formarea unui sol de argint intens colorat și foarte stabil cu o pronunțată absorbție de lumină. Metoda este perfecționată în continuare de C i u h a n d u [17—20], și de alți autori [21—26].

Soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu este utilizată de C i u h a n d u și R u s u [27—32] la determinarea oxidului de carbon din sînge.

Prin difuziunea oxidului de carbon din sînge în soluția alcalină a *p*-argentosulfamidobenzoatului de sodiu, acesta virează în galben cu atît mai repede cu cît concentrația gazului din sînge este mai mare. Măsurînd timpul de viraj al reactivului în raport cu un standard de culoare în condiții determinate, concentrația gazului în sînge poate fi apreciată pe cale cronocolorimetrică [27].

Sensibilitatea ridicată a reactivului a permis aducerea de dovezi experimentale care arată că difuziunea oxidului de carbon din sînge după tratare cu un amestec de fericianură de potasiu și saponină sau cu acid sulfuric diluat se prelungește pînă peste 24 de ore deși majoritatea gazului este eliberat în primele două ore. Acest fapt aduce în discuție baza stoichiometrică de calcul al metodelor care utilizează clorura de paladiu [1—15], întrucît cantitatea oxidului de carbon se calculează din paladiu redus. Metodele care operează în acest fel au la bază o eroare de fond [28].

În cazul metodei care utilizează soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu calculul concentrației în oxid de carbon se face în baza unor curbe de etalonare trasate în prealabil pe probe de sînge cu conținut cunoscut de oxid de carbon, conținut determinat prin metoda van S l y k e [33] bazată pe extracția gazului din sînge în vid.

În decursul difuziunii gazului din sînge, în soluția alcalină a *p*-argentosulfamidobenzoatului de sodiu, reacția decurge prin repartizarea gazului între faza gazoasă și fazele lichide în acord cu solubilizarea fizică a oxidului de carbon în reactiv prin intermediul a două echilibre:

$$\begin{matrix}\text{sînge} + \\ \text{fericianură-saponină}\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}\text{fază gazoasă} \\ (CO + \text{aer})\end{matrix} \rightleftharpoons \text{reactiv} \qquad (1)$$

Reacția dintre oxidul de carbon solubilizat și reactiv determină virajul acestuia în galben sau brun prin reducerea ionilor de argint la metal:

$$2Ag^+ + CO + 4\,OH^- \rightarrow 2Ag^0 + CO_3^{2-} + 2H_2O \qquad (2)$$

consumul oxidului de carbon antrenînd treptat deplasarea echilibrelor spre dreapta.

Absorbția oxidului de carbon în soluția reactiv nu este cantitativă, dar în condiții experimentale date ea variază numai cu concentrația gazului.

Utilizarea soluției alcaline de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu a permis determinarea oxidului de carbon din sînge prin microdifuziune pînă la o concentrație 0,2 ml CO/100 ml de sînge pe probe de sînge de 0,1 și 0,2 ml cu o eroare relativă de 2% [29, 30]. Rezultatele analizei deși exacte și precise puteau fi cunoscute de-abia după 20 de ore.

Preocupările privitoare la scurtarea timpului de analiză preconizează barbotarea gazelor eliberate din sînge prin soluția reactivului [31, 32] dar în acest caz metoda pierde în sensibilitate.

În problematica privitoare la determinarea oxidului de carbon din sînge se întîlnesc, în general, două cazuri distincte: intoxicația acută cînd rezultatul analizei trebuie cunoscut rapid și intoxicația prin concentrații mici în care caz rezultatul analizei trebuie să fie exact și precis pentru a putea fi corelat cu rezultatul altor investigații.

Procedeul de determinare pe care îl propunem caută să răspundă ambelor deziderate.

Viteza de reacție a oxidului de carbon cu soluția alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu, fiind limitată de solubilizarea fizică a gazului în reactiv, poate fi mărită prin agitarea mecanică a probelor. Agitarea mecanică are un dublu efect ea acționînd favorabil atît asupra eliberării gazului din sînge, cît și a absorbției acestuia de soluția reactiv.

Partea experimentală

Aparatura

— absorbția de lumină a solului de argint se măsoară cu un spectrofotometru „Spekol" Carl Zeiss-Jena.

— menținerea unei temperaturi constante a probelor se realizează prin utilizarea unui ultratermostat U-10, R.D.G.

— agitarea mecanică a probelor a fost făcută cu ajutorul unui agitator de laborator tip Thys-II, R.D.G.

Reactivii

— azotat de argint, 0,1 M p.a.

— *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 M p.a. Se prepară pornind de la 20,2 g acid *p*-sulfamidobenzoic p.a. care se dizolvă în 100 ml de hidroxid de sodiu 1 M și se completează la un litru cu apă distilată.

— hidroxid de sodiu 1 M p.a.

— fericianură de potasiu 5%

— saponină 5%

— oxid de carbon

— sînge

— *p*-argentosulfamidobenzoatul de sodiu se prepară la nevoie agitînd două volume de azotat de argint 0,1 M cu două volume de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 M și solubilizînd precipitatul format cu un volum de hidroxid de sodiu 1 M. Reactivul trebuie să fie incolor și perfect transparent.

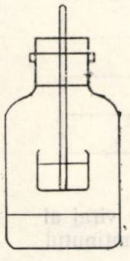


Fig. 1. Vas de reacție pentru determinarea oxidului de carbon din sînge.

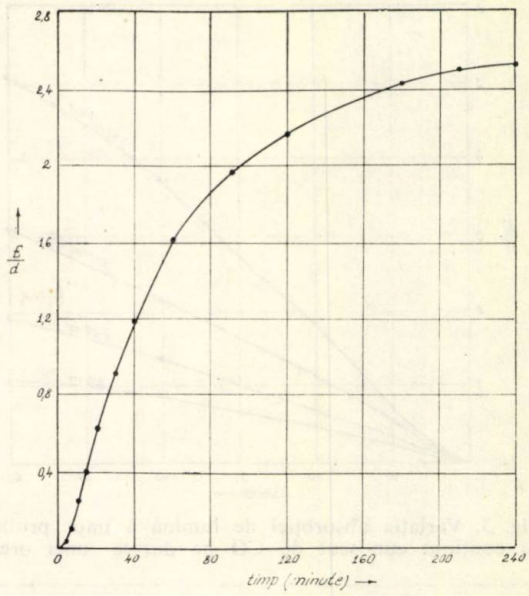


Fig. 2. Variația absorbției de lumină a unei probe în funcție de timp.

Metoda și rezultatele obținute

În principiu procedeul utilizat de noi se bazează pe eliberarea oxidului de carbon din sînge prin convertirea carboxihemoglobinei în methemoglobină cu fericianură de potasiu [34], urmată de difuziunea gazului într-o soluție alcalină de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu.

Dispozitivul de reacție redat în figura 1 este confecționat dintr-un vas cu capacitatea de 10 ml care se închide cu un dop de cauciuc de care se fixează o nacelă de sticlă.

În vasul de sticlă se introduc 2 ml de soluție alcalină proaspăt preparată de *p*-argentosulfamidobenzoat de sodiu, iar în nacela suspendată 0,2 ml de amestec 1: 1 în volume de fericianură de potasiu 5% și saponină 5%.

Se pipetează apoi peste cei 0,2 ml de amestec hemolizant 0,2 ml de sînge, recoltat pe un anticoagulant (oxalat, fluorură), păstrat în absența contactului cu aerul și care a fost în prealabil bine omogenizat. Sîngele datorită densității sale cade la fundul nacelei. Vasul de reacție se închide și se introduce într-o baie termostatată fixată pe platanul agitatorului și se dă drumul agitării. Temperatura băii se menține la 25° C.

Întrucît atmosfera laboratorului poate conține urme de oxid de carbon, în paralel, se efectuează și o probă martor în aceleași condiții, care conține toți reactivii, mai puțin sînge.

În vederea trasării curbelor de etalonare au fost realizate probe de sînge cu concentrații crescînde în oxid de carbon (prin diluarea sîngelui saturat cu oxid de carbon cu sînge curat care) evident au doar concentrații aproximative.

Determinarea conținutului exact în oxid de carbon a fost realizată prin medtoda van Slyke [33] care executată corect oferă toate garanțiile de exactitate și specificitate.

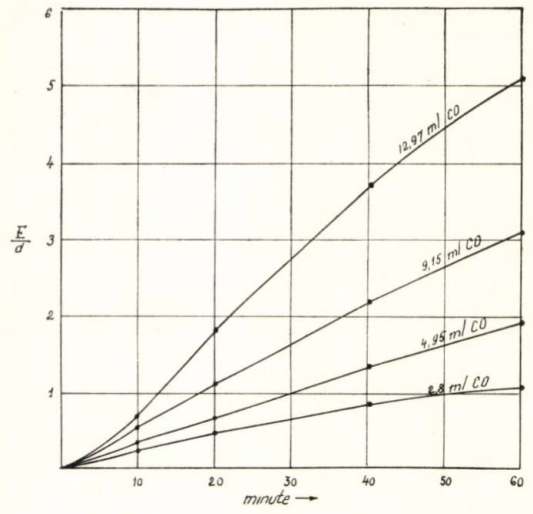


Fig. 3. Variația absorbției de lumină a unor probe cu conținut cunoscut de CO pe durata unei ore.

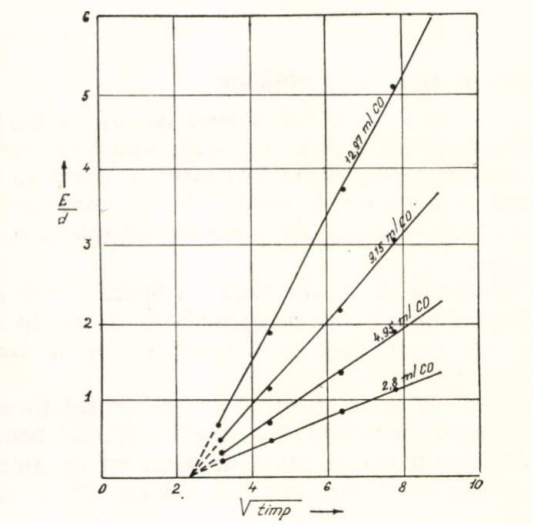


Fig. 4. Linearizarea curbelor redate în figura 3.

În figura 2 este redată variația absorbției de lumină a unei probe cu o concentrație dată în oxid de carbon în funcție de timp. După cum se observă din alura curbei cea mai mare parte din oxidul de carbon, reacționează cu reactivul în prima oră, iar reacția este practic totală, după patru ore în condițiile experimentale utilizate.

Cum creșterea duratei de agitare de la o oră la patru ore aduce un plus de sensibilitate de numai circa 35% s-a considerat extrem de util să se preconizeze un procedeu care să opereze în decurs de o oră. Măsurătorile de absorbție de lumină a solului de argint, care rezultă, se efectuează la o lungime de undă de 400 nm unde acesta prezintă un maxim.

În figura 3 este redată variația absorbției de lumină a probelor pentru patru concentrații date în oxid de carbon pe durata unei ore. Se precizează că variația absorbției de lumină a probelor în funcție de timp pe durata unei ore pentru o concentrație dată în oxid de carbon a sîngelui respectă o lege de forma:

$$E/d = K \cdot \sqrt{t} \qquad (3)$$

În care cu E/d a fost notat modulul de extincție, K este un parametru ce depinde de condițiile experimentale [26], iar cu t a fost notat timpul exprimat în minute.

Reprezentarea grafică în coordonate E/d și $\sqrt{t}$ permite linearizarea curbelor reprezentate în figura 3, după cum rezultă din figura 4. Din considerente matematice simple se deduce ecuația dreptelor care vor trece prin origine. Ecuația este de forma:

$$E/d = a\,(\sqrt{t} - \sqrt{t_a}) \qquad (4)$$

în care cu a a fost notată panta dreptelor iar $\sqrt{t_a}$ reprezintă valoarea punctului de intersecție a dreptelor cu abscisa, care în aceleași condiții experimentale are o culoare constantă.

Reprezentarea grafică a $E/d \times t_c$ în funcție de concentrația în oxid de carbon a sîngelui ($t_c = \sqrt{t} - \sqrt{t_a}$

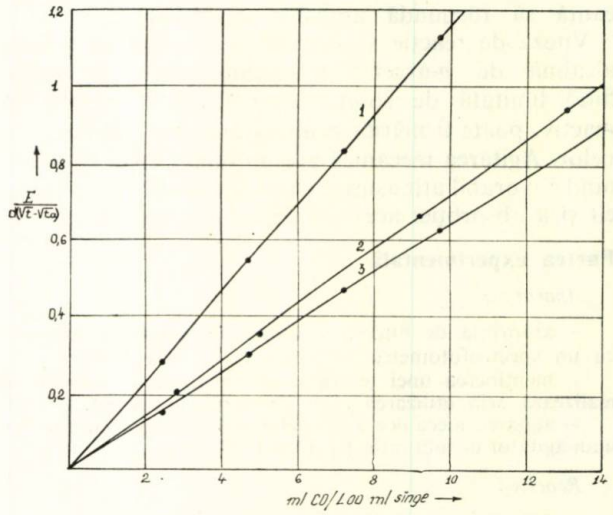


Fig. 5. Curbele de etalonare pentru determinarea CO din sînge:
Curba *1* — volumul reactivului 1 ml, volumul sîngelui 0,2 ml;
Curba *2* — volumul reactivului 2 ml, volumul sîngelui 0,2 ml;
Curba *3* — volumul reactivului 1 ml. volumul sîngelui 0,1 ml.

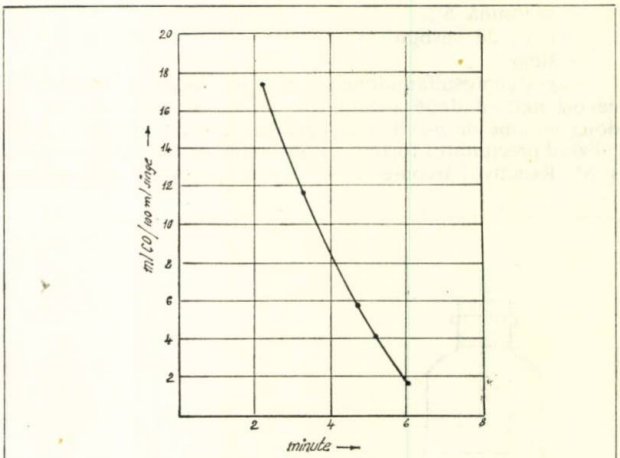


Fig. 6. Variația timpului de viraj al reactivului în funcție de conținutul în CO al sîngelui.

în care $\sqrt{t}$ reprezintă valoarea radicalului din timpul în minute scurs de la începutul pînă la sfîrşitul agitării probei) a permis trasarea curbelor de etalonare redate în figura 5, care servesc la determinarea concentraţiei în oxid de carbon a probelor de sînge cu conţinut necunoscut.

După cum rezultă din datele obţinute în decurs de 10 min (timpul minim de agitare, relaţia 3 este valabilă între 10 şi 60 de min), poate fi determinată o concentraţie de 1 ml CO/100 ml de sînge iar concentraţia minimă care poate fi determinată după o durată de agitare de o oră este de 0,1 ml CO/100 ml de sînge, ceea ce corespunde la o concentraţie aproximativă de 0,4% carboxihemoglobină.

Etalonarea în raport cu o metodă directă [33] bazată pe extracţia gazelor din sînge în vid elimină baza stoichiometrică de calcul şi erorile aferente difuziunii incomplete a oxidului de carbon din sînge, întrucît în condiţii date se eliberează din sînge şi se absoarbe în reactiv aceeaşi cantitate de gaz [28].

În decursul difuziunii oxidului de carbon în reactiv acesta virează de la incolor la galben cu atît mai repede cu cît concentraţia gazului în sînge este mai mare. Măsurînd timpul de viraj al reactivului pînă la identitate de culoare cu etalonul (bicromat de potasiu 10^{-4} M), intoxicaţia acută poate fi caracterizată rapid. Procedeul deşi, semicantitativ este operativ şi de mare utilitate practică. În figura 6 este redată curba de etalonare.

Concentraţii cuprinse între 17,5 ml CO/100 ml de sînge şi 1,75 ml CO/100 ml de sînge pot fi caracterizate între 2 şi 6 minute.

Analizele în număr de 10 efectuate pe o concentraţie cunoscută a gazului în sînge evident prin procedeul fotometric au dat valorile prezentate în tabelul 1.

Procedeul de analiză pe care îl propunem întrece cu mult în sensibilitate orice metodă de determinare a oxidului de carbon din sînge bazată pe utilizarea unor reactivi colorimetrici şi egalează metodele gaz-cromatografice şi I.R. spectrofotometrice.

Se apreciază că metoda se poate preta la automatizare.

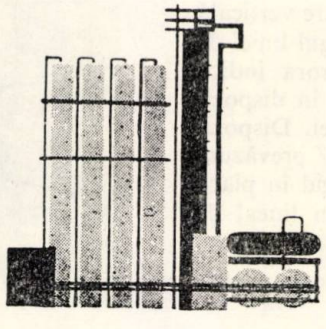
Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE O PROBĂ CU UN CONŢINUT DE 3,2 ml CO/100 ml DE SÎNGE

Nr.	ml CO/100 ml sînge, găsit	Media ml CO/100 ml sînge, găsit	s	s_x	Eroarea în %
1	3,16				−1,25
2	3,16				−1,25
3	3,18				−0,62
4	3,21				+0,31
5	3,18	3,19	$2{,}9.10^{-2}$	$9{,}1.10^{-3}$	−0,62
6	3,18				−0,62
7	3,16				−1,25
8	3,23				+0,93
9	3,23				+0,93
10	3,21				+0,31

Bibliografie

1. Wennesland, R., Acta physiol. Scand., **1**, 1940, p. 49.
2. Allen, T. H., Rott, W. S., J. biol. Chem., **216**, 1955, p. 319.
3. Berka, J., Acta Med. Scand., **152**, 1955, p. 485.
4. Feldstein, M., Klendshoj, N. C., Forensic, J., Sci., **2**, 1957, p. 39.
5. Nestorescu, B., Rovenţa, A., Igiena, **2**, 1959, p. 165.
6. Massman, W., Z. Gess. Inn. Medizin., **7**, 1956, p. 293.
7. Truhaut, R., Boudene, C., C. R. Acad. Sci., **256**, 1963, p. 5453.
8. Weist, H. J., Z. Ges. Hygiene, **7**, 1961, p. 504.
9. Badinand, A., Boucherle, A., Seruslat, F., J. Med. Bourdeaux., **5**, 1957, p. 621.
10. Fabre, R., Truhaut, R., Berrod, F., Ann. pharmac. franc., **9**, 1951, p. 626.
11. Franzen, E., Thiede, H., Z. Ges. Hygiene, **10**, 1964, p. 14.
12. Massman, W., Sprecher, D., Arch. Gewerbspath. Berlin, **14**, 1956, p. 208.
13. LeMoan, G., Ann. pharmac. franc., **10**, 1952, p. 269.
14. Nitschke, M., Ann. Med. legale Criminol., **33**, 1953, p. **155**.
15. Pankov, D., Pansald, W., J. Med. Labortech., **13**, 1972, p. 232.
16. Ciuhandu, G., Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **3—4**, 1955, p. 243.
17. Ciuhandu, G., Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **3—4**, 1956, p. 189.
18. Ciuhandu, G., Z. analyt. Chem., **155**, 1957, p. 321.
19. Ciuhandu, G., Z. analyt. Chem., **161**, 1958, p. 345.
20. Ciuhandu, G., Rusu, V., Rev. Chim., **25**, 1965, p. 601.
21. Levagii, D. A., Feldstein, M., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. **25**, 1964, p. 64.
22. Stamm, E., VDI-Zeitung, **18**, 1967, p. 796.
23. Stamm, E., Z. f. die gesamte Hygiene., **3**, 1967, p. 160.
24. Rusu, V., A III-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică, Braşov-România 22—26 sept. 1971, vol. III p. 243.
25. Bock, R., Bockholt, B., Z. analyt. Chem., **260**, 1972, p. 274.
26. Simonescu, T., Rusu, V., Kiss, L. Rev. Chim., **26**, 1975, p. 75.
27. Ciuhandu, G., Rusu, V., Omagiu Acad. Prof. R. Ripan, Editura Acad. R.S.R. 1966, p. 197.
28. Ciuhandu, G., Rusu, V., Z. analyt. Chem., **222**, 1966, p. 393.
29. Ciuhandu, G., Rusu, V., Procedings XV Internat. Congr. Ocup. Health, Wien, 1966, p. 307.
30. Ciuhandu, G., Rusu, V., Z. Klin. Chemie. Klin. Biochem., **6**, 1968, p. 204.
31. Ciuhandu, G., Rusu, V., Abstract of Paper XXI International Congress of Pure and Applied Chemistry, Prague, 1967, p. 42.
32. Ciuhandu, G., Rusu, V., Anal. Univ. Timişoara. Ser. St. Fiz-Chim. VII—2, 1969, p. 197.
33. van Slyke, D. D., Hiller, V., Weiriger, J. R., Cruz, W. O., J. biol. Chemistry., **166**, 1946, p. 121.
34. Christman, A. A., Randal, E. L., J. biol. Chemistry., **102**, 1933, p. 595.



WALTER SCHMIDT
ANDREI NEMEŞ

Aplicator de probe pentru cromatografie în strat subțire

D.C. 543.544

The description is given of a new test applier with capillary pipette for C.S.S. analyses achieved by the authors with inexpensive means and being similar to the imported one.

Aplicarea probei este una din etapele principale ale operației de cromatografiere, care influențează în mare măsură succesul analizei. La aplicarea probei trebuie îndeplinite următoarele condiții:

— obținerea unei precizii corespunzătoare de măsurare a volumului probei;

— atingerea unei reproductibilități bune la transferul pe strat al soluției din pipetă;

— evitarea deteriorării stratului de adsorbant;

— asigurarea unei linii de start drepte, paralele cu marginea plăcii (de preferat ca distanța dintre aceasta și linia de strat să fie reglabilă);

— realizarea unei distanțe egale (de preferință reglabilă) între spoturi pe linia de start;

— asigurarea rapidității și expeditivității operației de aplicare a probei, precum și a scoaterii și curățirii pipetei de măsurare;

— realizarea cerințelor arătate anterior la un cost redus, avînd în vedere că C.S.S. prin tradiție prezintă pe lîngă performanțele sale remarcabile, o simplitate deosebită.

În practică sînt descrise multe sisteme de aplicare a probelor începînd de la șabloanele manuale [1] pînă la aplicatoarele automate de spoturi [2]. Ele răspund în mod diferit cerințelor expuse [3, 4].

În cadrul lucrării de față, autorii prezintă aplicatorul de probă conceput și construit în laborator * [5], care a dat rezultate bune la analize cantitative în C.S.S. [6], a fost utilizat timp îndelungat și este relativ puțin costisitor.

Aplicatorul (fig. 1) constă dintr-un dispozitiv *1*, care prin rotirea inelului *2* permite ridicarea sau coborîrea fină a pipetei capilare *3* fixate în conul metalic detașabil *4*. Dispozitivul *1* de mișcare verticală a pipetei poate glisa orizontal de-a lungul liniei de start pe barele gradate *5*, gradațiile cărora indică distanța între spoturi. Barele *5* sînt fixate în dispozitivul *6* de reglaj grosier al înălțimii pipetei. Dispozitivul *6* glisează vertical fără rotire pe tija *7* prevăzută cu canal de pană, iar tija *7* este fixată rigid în placa de bază *8*. Placa *8* este prevăzută cu un lineal de poziție *9* pentru reglarea cu ajutorul șuruburilor *10* a paralelismului liniei de start cu marginea plăcii cromatografice, precum și a distanței dintre ele.

Funcționarea aplicatorului de probe este simplă: pe placa de bază *8* se așază o placă cromatografică. Sub placă se așază o bandă de hîrtie de grosime de circa 0,3 mm la circa 20 mm depărtare înspre linia de start de la axul transversal al plăcii. Prin rotirea inelului *2* se aduce pipeta la capătul superior al cursei reglajul fin. Cu ajutorul dispozitivului *6* se reglează și se fixează rigid poziția dispozitivului *1* de reglaj fin astfel, ca vîrful pipetei să fie la 5 mm deasupra plăcii. Se fixează pe barele gradate *5* poziția spotului prin glisarea dispozitivului *1*, se scoate pipeta cu ajutorul conului detașabil *4*, se umple, se pune la loc și se rotește inelul *2* pînă ce vîrful pipetei vine în contact cu stratul de adsorbant. Golirea pipetei capilare începe spontan, sau printr-o ușoară suflare în tubul de cauciuc al pipetei. Pipeta se golește în urma sugerii lichidului de către stratul de adsorbant. După golirea pipetei, se suflă foarte ușor în tubul de cauciuc al pipetei, și se ridică pipeta prin rotirea inelului *2*. Pipeta se curăță ușor prin imersare în apă, etanol etc. și suflare în tubul de cauciuc.

Aplicatorul de probe prezintă următoarele avantaje:

— datorită coborîrii fine a pipetei și a efectului de pîrghie realizată prin așezarea sub placa cromatografică a benzii de hîrtie, se evită deteriorarea stratului

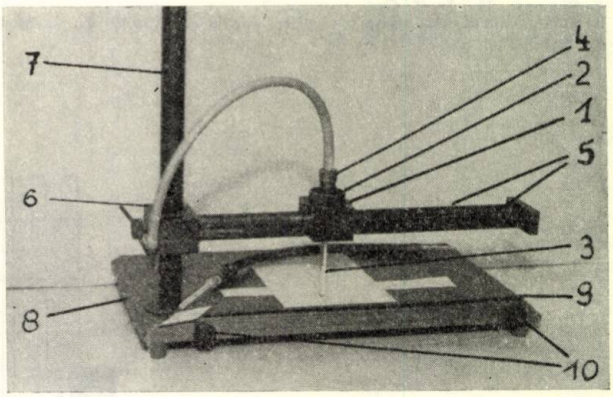


Fig. 1

* Producător: Centrul de Chimie, MEI, Timișoara, colectiv de producție

de adsorbant şi deci insuccesele cauzate de ea. Deseori, după evaporarea solventului, nu se observă locul aplicării spotului;

— linia de start dreaptă, paralelă cu marginea plăcii, distanţele între spoturi şi distanţa spoturilor de la marginea plăcii sînt asigurate în mod constant dereglajul aparatului;

— aplicarea probei, precum şi curăţirea pipetei se realizează rapid şi uşor. Expeditivitatea reprezintă un avantaj considerabil în cazul unui număr mare de analize. Utilizarea aplicatorului este rentabilă din acest punct de vedere chiar şi la analize calitative, unde se poate utiliza şi adaptorul pentru aplicare de spoturi în forma de bandă [5];

— precizia de măsurare a pipetei capilare se utilizează într-un mod eficace stabilind volumul de măsurat prin sugerea excesului din pipeta ţinută în poziţie orizontală cu ajutorul romburilor de hîrtie de filtru (fig. 2). Viteza de sugere a lichidului din pipetă depinde de valoarea unghiului ascuţit al rombului şi de porozitatea hîrtiei de filtru;

— reproductibilitatea transferului pe strat a soluţiei din pipetă este bună. Datorită faptului că la aplicarea probei micropipeta se goleşte complet prin sugerea soluţiei de către stratul de adsorbant care este în contact cu vîrful micropipetei, se elimină eroarea „creep back" întîlnită în cazul microsiringilor de precizie [2, 7]. Cu ajutorul aplicatorului prezentat s-au obţinut în mod curent erori standard S a probelor individuale (erori totale de aplicare — cromatografiere — evaluare) cuprinse între 2—5% [6], erori comparabile cu ale unor analize citate în literatură ca bine efectuate [8];

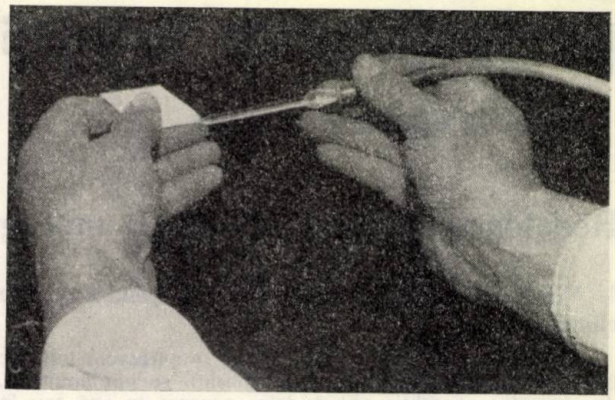


Fig. 2

— costul de execuţie a aplicatorului de probe este relativ redus.

În concluzie, aplicatorul de probă prezentat în lucrarea de faţă este avantajos atît din punct de vedere tehnic, cît şi din punct de vedere economic.

Bibliografie

1. Stahl, E., Dünnschicht-Chromatographie, Ed. Springer, Berlin, 1967, p. 63.
2. Fairbairn, J. W., Shellard, J., Quantitative Paper and Thin Layer Chromatography, Academic Press, London, 1968, p. 1.
3. Constantinescu, T., Rev. Chimie Analitică, Bucureşti, **2**, 1972, p. 230.
4. Medvedev, B. I., şi Smolianinov, V. V., Zhur. fiz. Khim. **45**, 1971, p. 1855.
5. Adam, R. şi Nemeş, A., Inovaţie acceptată de Academia R.S.R. Baza de cercetări ştiinţifice, Timişoara, 1967.
6. Schmidt, W., Marandiuc, D., Nemeş, A. şi Ostrogovich. Lucrarea Nr. VII/56 prezentată la cea de a IV-a Conferinţă Republicană de Chimie Fizică Generală şi Aplicată, Bucureşti 2—5 sept. 1974. sub tipar la Rev. Roumaine Chim.
7. Kirchner, J. G., J. Chromatog., **82**, 1973, p. 101.
8. Macek, K., J. Chromatog., **78**, 1973, p. 1.

* * *

recenzie

A. KAUFMANN şi A. HENRY-LABORDÈRE: **Metode şi modele ale cercetării operaţionale** (traducere din Limba Franceză) III, Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1975, 439 pag.

În continuarea primelor două volume apărute anterior, cartea tratează problema programării matematice în numere întregi şi mixtă, constituind o completare utilă a metodelor de cercetare operaţională actuale folosite în activitatea tehnică şi economică.

Lucrarea are două părţi şi o completare. Prima parte tratează metodele şi modelele de programare discretă, iar a doua cuprinde dezvoltările matematice pentru rezolvarea problemelor şi completarea — programarea mixtă şi metodele recente de programare în numere întregi.

În prima parte sînt prezentate noţiunile de algebră booleană, metodele pentru rezolvarea problemelor de programare în numere întregi (arborescente, enumerative şi de secţiune) şi unele probleme de programare mixtă.

Partea a doua tratează proprietăţile matematice ale algebrei binare a lui Boole, teoria laticilor, rezolvarea ecuaţiilor şi inecuaţiilor boolene, proprietăţile matematice ale problemelor de programare în numere întregi, proprietăţile extreme ale funcţiilor convexe şi concave, completări ale programării liniare, algoritmul Danzig-Manne şi rezolvarea în numere întregi a unei sistem de ecuaţii liniare.

Completarea cuprinde programarea asimptotică în numere întregi, descompunerea problemelor de programare mixtă pe un con şi algoritmul lui Trubin.

Tema cărţii este de actualitate, multe probleme de cercetare operaţională necesitînd rezolvarea în numere întregi.

Cunoscînd dificultăţile pe care le implică rezolvarea problemelor în numere întregi, faţă de programarea liniară obişnuită, cartea se înscrie printre acele lucrări deosebit de utile care tratează aplicaţiile matematicii moderne în tehnică şi economie. Metodele de programare în numere întregi tratate în lucrare pot fi folosite pentru rezolvarea multor probleme de programare liniară în care se impune restricţia ca variabilele să ia valori întregi, ca, de exemplu, în cazul amplasării optime a instalaţiilor chimice şi al planificării optime a lucrului pe maşinile de prelucrare a cauciucului şi materialelor plastice.

Claritatea expunerii, numărul mare de exemple cu caracter general şi prezentarea în multe cazuri a rezultatelor sub formă de tabele fac ca lucrarea să fie accesibilă nu numai matematicienilor şi inginerilor, economiştilor din centrele de calcul ale industriei chimice, dar, într-o măsură importantă, şi celor din proiectarea, cercetarea şi exploatarea instalaţiilor chimice.

L. BADEA

Reactoare chimice în sistem eterogen gaz—lichid

1. Viteza procesului eterogen $G-L$ pentru reacție chimică

Reacțiile dintre un gaz și un lichid sînt frecvent întîlnite în industrie. Dintre numeroasele aplicații se pot enumera, de exemplu: absorbția anhidridelor gazoase în apă sau în soluții alcaline, absorbția amoniacului în soluții acide, clorurarea hidrocarburilor în fază lichidă, oxidarea diferitelor substanțe organice (acetaldehidă, toluen etc.).

Într-un sistem eterogen $G-L$ reacția chimică se desfășoară într-o zonă limitată din vecinătatea interfeței. Teoria reactorului $G-L$ se bazează pe cîteva modele fizice, care au fost adoptate pentru transferul de masă în această regiune [1, 2]: modelul filmului dublu (Whitman, 1923), modelul reînnoirii interfeței sau al penetrării (Higgbie, 1935) și modelul reînnoirii întîmplătoare (Danckwerts, 1950), ultimul fiind o modificare a teoriei lui H i g g b i e, prin introducerea conceptului de distribuție a duratelor de staționare la interfață. O reprezentare și mai bună a realității este dată de modelul mixt film—penetrare (T o o r și M a r c h e l l o, 1958) [3]. În cele ce urmează se va lua în considerație teoria filmului dublu (sau strat staționar la interfață) care este mai simplu descrisă matematic, fiind astfel utilizată în proiectare cu rezultate satisfăcătoare.

În scopul dimensionării reactorului în sistem bifazic $G-L$, viteza de reacție este înlocuită cu viteza procesului, care înglobează atît viteza reacției chimice propriu-zise, cît și viteza fenomenelor de transfer de masă dintr-o fază în alta. Viteza procesului eterogen este astfel rezultanta vitezelor proceselor elementare fizico-chimice. Uneori expresia matematică a acestei viteze este deosebit de complexă și în acest caz se recurge la ipoteza etapei determinante de viteză cu care se identifică viteza procesului; celelalte etape se consideră că decurg cu viteză suficient de mare, astfel încît nu constituie viteze ale procesului [4, 5].

În continuare se exemplifică expresia vitezei procesului pentru o reacție:

$$aA(G) + bB(L) \rightarrow \text{produși},$$

în două cazuri: a) reacție foarte rapidă (practic instantanee) și b) reacție fără restricție asupra vitezei procesului chimic, dar cu simplificarea C_B = constant (exces mare de reactant B).

Profilele de concentrație la interfață, conform modelului stratului staționar, sînt reprezentate în figura 1.

a. În situația reacției instantanee, rezistența opusă procesului fizic de difuziune este mai mare decît cea corespunzătoare reacției chimice, și profilele de concentrație sînt liniare (fig. 1, a). Se consideră cazul, mai frecvent, în care reacția se produce în faza lichidă. Reacția se desfășoară pe o suprafață (front de reacție) Σ a cărei poziție variază în funcție de concentrația reactantului B lichid. Cînd C_B atinge o valoare critică C_{Bcr}, reacția se produce chiar pe interfață.

Pentru deducerea expresiei vitezei procesului se pornește de la ecuația lui Fick de difuziune aplicată filmului lichid:

$$n_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \tag{1}$$

care integrată între interfață și frontul de reacție dă relația:

$$n_A = \frac{D_A}{x_1}(C_{Ai} - 0) \tag{2}$$

de asemenea: $n_B = -\frac{D_B}{x_2}(C_B - 0)$ (3)

Ținînd cont, însă, de stoichiometrie,

$$n_A = -\frac{n_B}{m} \tag{4}$$

unde $m = \frac{b}{a}$, se poate scrie:

$$n_A x_1 = D_A C_{Ai} \tag{5}$$

$$n_A x_2 = \frac{D_B}{m} C_B \tag{6}$$

Însumînd și ținînd cont că $x_1 + x_2 = x_L$ și că $D_A/x_L = k_L$, se obține:

$$v_p = n_A = k_L \left(C_{A_i} + \frac{D_B}{mD_A} \cdot C_B \right) \tag{7}$$

Ecuația (7) conține concentrația C_{Ai}, greu de determinat experimental. Se poate obține, însă, o altă expresie, eliminînd pe C_{Ai}, astfel: ecuației (7) i se adaugă ecuația transferului de masă în filmul gazos:

$$n_A = k_G (p_A - p_{Ai}) \tag{8}$$

(deoarece în regim staționar v_p este egală cu viteza etapelor elementare) și relația de echilibru la interfață:

$$C_{Ai} = H \cdot p_{Ai} \tag{9}$$

Se obține un sistem de ecuații care soluționat dă expresia (10), tabelul 1, în care K_G reprezintă raportul:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{1}{Hk_L}} \tag{11}$$

Pornind tot de la ecuația (7) se poate obține v_p pentru situațiile $C_B \geqslant C_{Bcr}$. În acest caz $C_{Ai} = p_{Ai} = 0$ și atunci:

$$n_A = k_L \frac{D_B}{mD_A} C_{Bcr} \tag{12}$$ și totodată $n_A = k_G \cdot p_A$ (13)

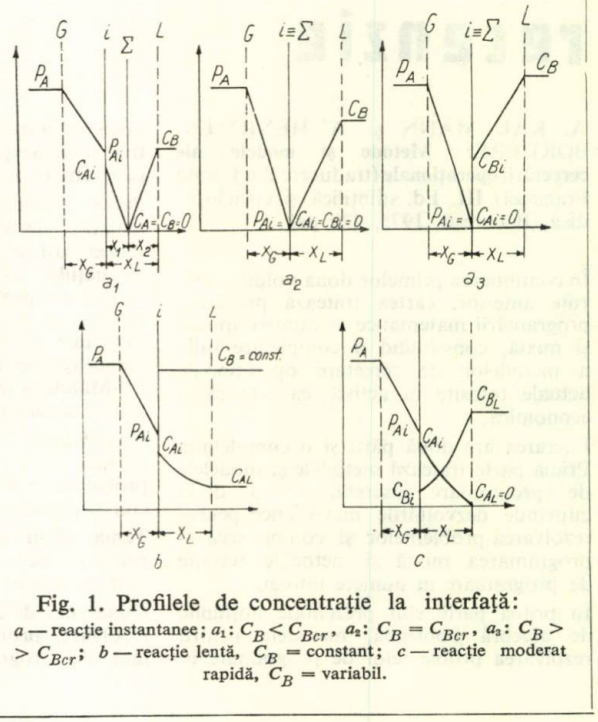


Fig. 1. Profilele de concentrație la interfață:
a — reacție instantanee; a_1: $C_B < C_{Bcr}$, a_2: $C_B = C_{Bcr}$, a_3: $C_B > C_{Bcr}$; b — reacție lentă, C_B = constant; c — reacție moderat rapidă, C_B = variabil.

Rezultă: $C_{Bcr} = m\frac{D_A}{D_B}\cdot\frac{k_G}{k_L}\cdot p_A$ (14)

iar v_p se exprimă cel mai simplu prin relaţia (13).

Analizînd relaţiile (10) şi (13) se poate remarca că, deşi viteza procesului este egală cu viteza transferului de masă, reacţia chimică modifică valoarea acesteia din urmă, deoarece forţa motrice în cazul reacţiei este diferită de forţa motrice cunoscută pentru procesul pur fizic [2], în sensul intensificării lui.

b. Dacă se introduce restricţia C_B = constant (reacţie de pseudoordinul 1, $v_R = kC_A$) şi dacă viteza de reacţie este comparabilă sau mai mică decît viteza de difuziune, se obţin profile de concentraţie neliniare (fig. 1, b) şi reacţia se produce într-o zonă de reacţie mai largă (Hatta [4, 5]); în figura 1b se consideră zona de reacţie limitată în interiorul filmului lichid.

Pentru a se obţine viteza procesului se porneşte de la ecuaţia transferului de masă cu reacţie chimică particularizată pentru acest caz (regim staţionar, transfer unidirecţional numai prin difuziune):

$$D_A\frac{d^2C_A}{dx^2} = kC_A \qquad (15)$$

Pentru soluţionare se adaugă condiţiile-limită:

$$x = 0; \quad C_A = C_{Ai} \qquad (16)$$

$$x = x_L; \quad C_A = C_{AL} \qquad (17)$$

Se obţine soluţia:

$$C_A = C_{Ai}\frac{\mathrm{sh}X\left(1-\frac{x}{x_L}\right)}{\mathrm{sh}X} + C_{AL}\frac{\mathrm{sh}X\cdot\frac{x}{x_L}}{\mathrm{sh}X} \qquad (18)$$

iar:

$$v_p = -D_A\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0} = k_L\frac{X}{\mathrm{th}X}\left(C_{Ai}-\frac{C_{AL}}{\mathrm{ch}X}\right) \qquad (19)$$

unde:

$$X = \left(\frac{kD_AC_B}{k_L^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{t_D}{t_R}\right)^{1/2} \qquad (20)$$

adică raportul dintre durata necesară difuziunii şi durata reacţiei chimice în stratul staţionar, la puterea 1/2. Pentru a elimina pe C_{Ai} se procedează în mod analog cazului a) şi se obţine relaţia (21), tabelul 1. Coeficientul global de transfer K_G^* reprezintă raportul:

$$K_G^* = \frac{1}{\frac{1}{k_G}+\frac{1}{Hk_L\frac{X}{\mathrm{th}X}}} \qquad (22)$$

Tabelul 1

EXPRESII ALE VITEZEI PROCESULUI CHIMIC G—L

Condiţii simplificatoare		Expresia vitezei procesului	Numărul ecuaţiei
referitoare la viteza de reacţie	referitoare la concentraţia C_B		
Reacţie foarte rapidă (instantanee)	$C_B < C_{Bcr}$	$v_p = n_A = K_G\left(p_A + \frac{D_B}{mD_A}\cdot\frac{C_B}{H}\right)$	(10)
	$C_B = C_{Bcr}$	$v_p = n_A = k_G p_A$	(13)
	$C_B > C_{Bcr}$	$v_p = n_A = k_G p_A$	(13)
Fără restricţie de viteză	C_B = const.	$v_p = n_A = K_G^*\left(p_A - \frac{C_{AL}}{H\mathrm{ch}X}\right)$	(21)

Valorile funcţiilor hiperbolice sh$X$, ch$X$, th$X$ sînt tabelate şi pot fi găsite, de exemplu, în Manualul inginerului [9]. Raportul: $\varkappa = \frac{k_L}{k_{Lo}} = \frac{X}{\mathrm{th}X}$ are semnificaţia unui factor de intensificare a absorbţiei datorită reacţiei chimice. Astfel, în cazul cînd X este mare, adică reacţie foarte rapidă, $C_{AL} \approx 0$, th$X \to 1$ şi $\varkappa = \frac{X}{\mathrm{th}X}$ este mare, adică reacţia chimică măreşte întotdeauna intensitatea transferului de masă. În mod contrar, X mic (reacţie lentă), raportul $\frac{X}{\mathrm{th}X} \to 1$ şi atunci viteza procesului poate fi intensificată numai prin modificarea condiţiilor hidrodinamice [5].

În figura 1 este reprezentată şi o situaţie (c), fără restricţie de C_B = constant, a cărei soluţie analitică este şi mai complicată. În acest caz viteza procesului se obţine pornind de la ecuaţia (15), modificînd membrul drept cu $v_R = kC_AC_B$ sau cu orice altă expresie cinetică şi soluţionînd numeric, prin metode cu diferenţe finite [6, 7]. Viteza procesului rezultă apoi din relaţia:

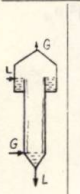
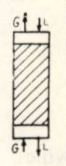
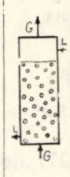
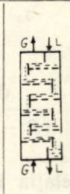
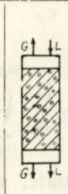
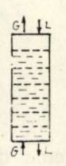
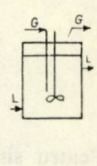
$$v_p = -D_A\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0} \qquad [5]$$

2. Dimensionarea reactoarelor G—L

O clasificare a principalelor tipuri industriale de reactoare G—L, după modul de realizare a contactului şi după modul de curgere (deplasare —D— sau recirculare — R —), este redată în tabelul 2, [5], care conţine şi observaţii cu privire la alegerea tipului de reactor în funcţie de natura procesului chimic, după indicaţiile argumentate şi teoretic în lucrarea [5].

Tabelul 2

TIPURI DE REACTOARE G—L

Simbol	$D_G - D_L$		$D_G - R_L$				$R_G - R_L$
Schemă							
Denumire reactor	Reactor cu film	Reactor cu umplutură udată	Reactor cu barbotare	Reactor cu talere	Reactor cu umplutură înecată	Reactor cu talere înecate	Reactor cu barbotare şi agitare mecanică
Observaţii	Volumul fazei lichide mic; indicat pentru reacţii rapide în care produsul rămîne soluţie.		Volumele fazei gazoase şi fazei lichide comparabile: indicate pentru reacţii moderate.			Volumul fazei lichide mare; indicat pentru reacţii lente, la care eventual produsul se precipită.	

Efectul termic în procesul chimic G—L în regim staţionar nu afectează sensibil viteza procesului, acesta decurgînd practic izoterm [8]. Din acest motiv, se va considera pentru dimensionare situaţia reactorului izoterm.

Ecuaţiile de dimensionare a reactoarelor G—L se deosebesc în principal după schema de curgere. În general, şi aici rămîn valabile ecuaţiile reactoarelor omogene, specifice celor două tipuri fundamentale de curgere — deplasare şi recirculare —, dar care se aplică aici fiecărei faze în parte, cu elemente specifice pentru viteza procesului G—L, aşa cum s-a arătat anterior.

Dat fiind numărul mare de tipuri de reactoare, în această lucrare vor fi prezentate ecuaţiile de dimensionare pentru două cazuri mai des întîlnite: a) coloană cu umplutură

($D_G - D_L$) şi b) coloană cu barbotare ($D_G - R_L$). Indicaţii cu privire la dimensionarea altor tipuri de reactoare se găsesc în [5].

a. *Dimensionarea unei coloane cu umplutură udată* ($D_G - D_L$)

Deoarece ambele faze se află în deplasare, se aplică ecuaţia reactorului D ideal pentru una din faze, adaptată la specificul procesului eterogen $G - L$ (viteza procesului este raportată la suprafaţa de contact, adică aria interfeţei). De exemplu, pentru faza gazoasă se obţine relaţia:

$$\frac{S_i}{D_{M,G}} = \frac{V \cdot s_v}{D_{M,G}} = \frac{h \cdot s_v}{G} = -\int_{Y_{A_1}}^{Y_{A_2}} \frac{dY_A}{v_p} \tag{23}$$

din care rezultă înălţimea stratului de umplutură h.

O expresie mai uzuală pentru calcul se obţine pornind de la un bilanţ de materiale efectuat asupra unui element diferenţial de volum, adică:

$$G \cdot dY_A = L \cdot dX_A = G \frac{P \cdot dp_A}{(P-p_A)^2} = L \frac{C_T dC_A}{(C_T - C_B)^2} =$$

$$= G' \frac{dp_A}{P - p_A} = L' \frac{dC_A}{C_T - C_A} \tag{24}$$

Pentru sisteme diluate, unde $C_A \ll C_T$ şi $p_A \ll P$ rezultă $G \approx G'$ şi $L \approx L'$ şi ecuaţia (24) se simplifică la:

$$\frac{G}{P} dp_A = \frac{L}{C_T} dC_A \tag{25}$$

sau, ţinînd cont de stoichiometrie:

$$\frac{G}{P} dp_A = -\frac{L}{mC_T} dC_B \tag{26}$$

Combinînd cu relaţia (23) rezultă înălţimea umpluturii:

$$h = \frac{G}{s_v} \int_{Y_{A_2}}^{Y_{A_1}} \frac{dY_A}{v_p} = \frac{G \cdot P}{s_v} \int_{p_{A_2}}^{p_{A_1}} \frac{dp_A}{(P - p_A)^2 v_p} =$$

$$= \frac{G'}{s_v} \int_{p_{A_2}}^{p_{A_1}} \frac{dp_A}{(P - p_A) v_p} \tag{27}$$

Pentru sisteme diluate, relaţia (27) devine:

$$h = \frac{Dv_G}{RT \cdot S \cdot s_v} \int_{p_{A_2}}^{p_{A_1}} \frac{dp_A}{v_p} \tag{28}$$

b. *Dimensionarea unei coloane de barbotare*

Se consideră cazul unei reacţii lente de forma $aA(G) + bB(L) \rightarrow$ produşi. Viteza procesului se poate identifica pentru simplificare cu viteza de reacţie (etapa determinantă de viteză), exprimată mai bine în funcţie de unitatea de volum al fazei reactante (de exemplu $v_R = k\ C_A C_B$ kmol/m³ · h). Atunci un bilanţ de materiale pe un element de volum elementar se poate formula astfel:

$$G dY_A = -\frac{L}{m} dX_B = -v_R \cdot \varepsilon \cdot dh \tag{29}$$

sau:

$$G' \frac{dp_A}{P - p_A} = -\frac{L'}{m} \frac{dC_B}{C_T - C_B} = -v_R \cdot \varepsilon \cdot dh \tag{30}$$

Prin integrare se obţine ecuaţia de dimensionare convenabilă:

$$h = -\frac{G'}{\varepsilon} \int_{p_{A_2}}^{p_{A_1}} \frac{dp_A}{(P - p_A) v_R} = \frac{L'}{\varepsilon \cdot m} \int_{C_{B_1}}^{C_{B_2}} \frac{dC_B}{(C_T - C_B) v_R} \tag{31}$$

Pentru o dimensionare foarte riguroasă a reactoarelor cu barbotare trebuie cunoscută calitatea dispersiei (mărimea bulelor, suprafaţa lor specifică, viteza lor, fracţia de volum pe care o ocupă etc.). Relaţiile de calcul care iau în consideraţie aceşti parametri sînt tratate pe larg în [5].

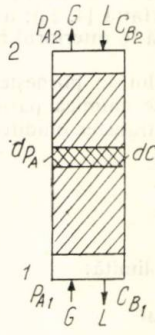


Fig. 2. Schema unei coloane cu umplutură.

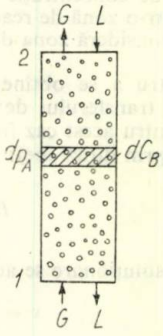


Fig. 3. Schema unei coloane cu barbotare.

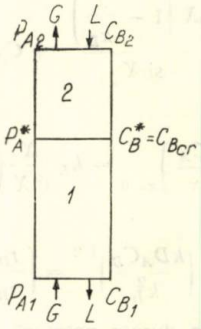


Fig. 4. Schema coloanei cu parametri mai importanţi pentru calcul.

3. Aplicaţie. Calculul unei coloane cu umplutură udată

Se adoptă cazul unei coloane de absorbţie a NH_3 dintr-un amestec de gaze într-o soluţie de H_2SO_4. Gazul şi lichidul circulă în contracurent. Datele de calcul (după R a m m [10]) sînt cuprinse în tabelul 3.

Reacţia chimică este următoarea:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

deci $m = \frac{b}{a} = 0{,}5$. Se acceptă şi simplificarea $D_A = D_B$.

Coeficienţii parţiali de transfer de masă se determină cu ajutorul unor relaţii specifice, indicate în lucrările [11 — 13]. În situaţia prezentă, pentru restrîngerea volumului de

Tabelul 3

DATE DE CALCUL

Mărimea	p_{A_1}, at	p_{A_2} at.	C_{B_1}, kmol/m³	C_{B_2}, kmol/m³	H, kmol/m³ · at	P, at.	G' kmol/h	T, °K	d, m	k_G, kmol/m² · h · at	k_L, m/h	s_v, m²/m³
Valoarea	0,05	0,01	0,5	0,6	75	1	45	303	1	0,35	0,005	95

calcu le, au fost aleşi coeficienţii indicaţi de R a m m [10]. În v ederea alegerii expresiei adecvate pentru viteza procesului se de termină mai întîi valorile C_{Bcr} la ambele capete ale col oanei. Conform relaţiei (14):

$$C_{Bcr} = 0{,}5\,\frac{0{,}35}{0{,}005}\,p_A = 35\,p_A$$

adică:

$$C_{Bcr} = 35 \cdot 0{,}05 = 1{,}75 \text{ kmol/m}^3, \text{ deci } C_{B_1} < C_{Bcr_1}$$

şi:

$$C_{Bcr} = 35 \cdot 0{,}01 = 0{,}35 \text{ kmol/m}^3, \text{ deci } C_{B_2} > C_{Bcr_2}$$

Deoarece raportul dintre C_B şi C_{Bcr} se schimbă, coloana trebuie împărţită, pentru calcul, în două zone. Delimitarea celor două zone se face punînd condiţia ca în punctul intermediar: $C_B = C_{Bcr}$. În acest sens, se determină mai întîi debitul de lichid dintr-un bilanţ de materiale total. Valorile presiunilor parţiale ale NH_3 fiind destul de mici, se poate considera simplificarea făcută pentru sisteme diluate şi, deci, se poate utiliza relaţia (25) modificată astfel:

$$\frac{D_{M,G}}{p}\,(p_{A_1} - p_{A_2}) = \frac{Dv_L}{m}\,(C_{B_1} - C_{B_2}) \qquad (32)$$

Înlocuind:

$$\frac{45}{1}\,(0{,}05 - 0{,}01) = \frac{Dv_L}{0{,}5}\,(0{,}6 - 0{,}5), \text{ rezultă } Dv_L = 9 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Aceeaşi relaţie (32) se poate aplica acum între baza coloanei şi punctul intermediar $(p_A^*,\ C_B^*)$, caracterizat prin $C_B^* = C_{Bcr} = 35\,p_A^*$:

$$45\,(0{,}05 - p_A^*) = 18\,(0{,}6 - 35\,p_A^*), \text{ de unde } p_A^* = 0{,}0166 \text{ at}.$$

Calculul înălţimii coloanei se face aplicînd relaţia (28) pentru fiecare zonă în parte.

1) Pentru zona 1, $C_B < C_{Bcr}$ şi $v_p = K_G\left(p_A + \frac{D_B}{mD_A}\cdot\frac{C_B}{H}\right)$

în care:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{0{,}35} + \frac{1}{75.0{,}005}} = 0{,}18 \text{ kmol/m}^2\text{h}\cdot\text{at}$$

iar C_B se exprimă în funcţie de p_A cu ajutorul relaţiei (32):

$$45(0{,}05 - p_A) = 18(0{,}6 - C_B), \text{ deci } C_B = 2{,}5\,p_A + 0{,}475$$

Atunci:

$$v_p = 0{,}18\left(p_A + \frac{2{,}5\,p_A + 0{,}475}{0{,}5\cdot 75}\right) = 0{,}192\,(p_A + 0{,}0119)$$

şi;

$$h_1 = \frac{4\cdot D_{M,\,G}}{\pi d^2\cdot s_v\cdot P}\cdot\frac{1}{0{,}192}\int_{p_A}^{p_{A1}}\frac{\mathrm{d}p_A}{p_A + 0{,}0119} =$$

$$= \frac{4.45}{\pi\cdot 1\cdot 95\cdot 1\cdot 0{,}192}\ln\frac{0{,}05 + 0{,}0119}{0{,}0166 + 0{,}0119} = 2{,}43 \text{ m}$$

2) Pentru zona 2, $C_B > C_{Bcr}$ şi $v_p = k_G p_A$, deci:

$$h_2 = \frac{Dv_G}{RT\cdot S\cdot s_v}\int_{p_{A_2}}^{p_A^*}\frac{\mathrm{d}p_A}{k_G\cdot p_A} = \frac{4D_{M,\,G}}{\pi\cdot d^2\cdot s_v\cdot P\cdot k_G}\ln\frac{p_A^*}{p_{A2}} =$$

$$= \frac{4\cdot 45}{\pi\cdot 1\cdot 95\cdot 1\cdot 0{,}35}\ln\frac{0{,}0166}{0{,}01} = 0{,}87 \text{ m}.$$

Deci, înălţimea totală a coloanei este:

$$h = h_1 + h_2 = 3{,}30 \text{ m}$$

Notaţii

C_A	— concentraţia molară a reactantului A.
C_B	— concentraţia molară a reactantului B.
C_T	— concentraţia molară în faza lichidă.
d	— diametrul reactorului.
$D_A,\ D_B$	— coeficienţi de difuziune ai reactanţilor în filmul lichid.
$D_{M,G}$	— debit molar de gaze.
$Dv_G,\ Dv_L$	— debite volumetrice.
G	— debitul molar al inertului gazos pe unitatea de arie a secţiunii reactorului, mol/timp. m².
G'	— debitul molar al gazului pe unitatea de arie a secţiunii reactorului, mol/timp. m².
h	— înălţimea reactorului.
H	— constanta lui Henry.
k	— constanta vitezei de reacţie.
$k_G,\ k_L$	— coeficienţi parţiali de transfer de masă.
k_{Lo}	— coeficient parţial de transfer de masă pentru absorbţia fizică.
K_G	— coeficient total de transfer de masă pentru reacţia instantanee.
K_G^*	— coeficient total de transfer de masă pentru reacţia de pseudoordinul 1.
L	— debitul molar de inert lichid pe unitatea de arie a secţiunii reactorului, mol/timp. m².
L'	— debitul molar de lichid pe unitatea de arie a secţiunii reactorului, mol/timp. m².
m	— raportul coeficienţilor stoichiometrici b/a.
$n_A,\ n_B$	— fluxurile de reactanţi la interfaţă.
p_A	— presiunea parţială a reactantului A în faza gazoasă.
P	— presiunea totală.
R	— constanta gazelor.
s_v	— suprafaţa specifică a umpluturii, m²/m³.
S	— aria secţiunii reactorului.
S_i	— aria interfeţei
t_D	— durata de difuziune.
t_R	— durata de reacţie.
T	— temperatura de reacţie, K.
v_p	— viteza procesului, mol/m². timp.
v_R	— viteza de reacţie, mol/m³. timp.
V	— volum de reacţie.
x	— coordonată de lungime.
$x_G,\ x_L$	— grosimea filmului de gaz, respectiv lichid.
$X_A,\ Y_A$	— rapoarte molare pentru reactantul A în faza lichidă, respectiv gazoasă.
ε	— fracţia de goluri a sistemului dispers $G-L$.
$\varkappa$	— factor de intensificare.

Indici

A	— referitor la reactantul A.
B	— referitor la reactantul B.
cr	— valoare critică.
i	— referitor la interfaţă.
G	— referitor la faza gazoasă.
L	— referitor la faza lichidă.

Bibliografie

1. Coulson, J. M. şi Richardson, J. E., Chemical Engineering, Pergamon Press, London, 1964.
2. Bratu, Em., Operaţii şi utilaje în industria chimică, *2*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
3. Toor, H. L. şi Marchello, M. I., Amer. Inst. Chem. Eng. J., *4*, 1958, p. 97.
4. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică Bucureşti, 1967.
5. Mihail, R., Reactoare chimice, 2, Litogr. Inst. politehnic-Bucureşti, 1971.
6. Mihail, R. şi Iordache, C., St. şi cerc. chim., **20**, nr. 11, Bucureşti, 1972, p. 1 337.
7. Crank, L., The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ. Press, London, 1956.
8. Bridgwater, J. şi Carberry, J. J., Brit. Chem. Eng. **12**, 1967, p. 70.
9. * * * Manualul inginerului, I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1965.
10. Ramm, V. M., Absorbţionie protessî v himiceskoi promîslennosti, Goshimizdat, Moscova, 1951.
11. Ramm, V. M., Absorbţia gazov, Ed. Himia, Moscova, 1966.
12. Astarita, G., Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967.
13. Floarea, O. şi Smigelschi, O., Calcule de operaţii şi utilaje din industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966

C. IORDACHE

Institutul politehnic Bucureşti
Facultatea de inginerie chimică
Catedra de inginerie chimică

* * *

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția industriei chimice în țările vest-europene

Din datele statistice referitoare la primul semestru al anului 1975, publicate recent de către Uniunea industriilor chimice din Franța, rezultă că procesul de recesiune economică din vestul Europei s-a reflectat și în industria chimică franceză. În comparație cu primul semestru al anului 1974, în primul semestru al anului 1975, producția globală a industriei chimice a scăzut cu 16,3%. În aceeași perioadă, exportul de produse chimice a scăzut cu 3,7%, iar importul — cu 17,5%. În raport cu prețurile medii ale primului semestru al anului 1974, în primul semestru al anului 1975, prețurile au crescut, în medie, cu 14,1%, prețurile de vîrf atinse în luna martie 1975 scăzînd spre mijlocul anului, ajungînd practic în luna iunie 1975 la nivelul atins în decembrie 1974.

Recesiunea din industria chimică franceză a adus în anul 1975 nivelul producției la cel atins în anul 1972, cu o scădere severă în sectorul organic, unde volumul producției semestrului I al anului 1975 a fost mai redus cu 31,8% decît cel atins în același semestru al anului 1974. Dintre produsele organice, la produsele petrochimice s-a remarcat cea mai mare scădere a producției, instalațiile de piroliză și de cracare funcționînd în semestrul 1/1975 la numai 50—60% din capacitatea normală. Producția de produse anorganice a scăzut cu 11,6%, ca urmare a scăderii bruște în trimestrul II al anului 1975 a cererii de îngrășăminte.

Volumul producției industriei chimice franceze în primul semestru al anului 1975 și creșterea față de aceeași perioadă a anului 1974, pentru principalele produse chimice, sînt indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Produsul	Producția, t	Creștere, %
Metanol	154 000	−22,8
Etilenă	582 000	−33,8
Propilenă	283 000	−32,7
Benzen	138 000	−36,3
PVC	232 000	−31,3
Polistiren	72 000	−34,9
Polietilenă	291 000	−37,8
Fenol	55 000	−22,5
Acetonă	43 000	−38
Anhidridă ftalică	31 000	−34,6
Formaldehidă	75 000	−16,9
Cauciuc sintetic	189 000	−27,5
Coloranți	12 000	−31,4
Acid sulfuric	2 021 000	−11
Amoniac	1 010 000	− 2,1
Îngrășăminte complexe	3 280 000	−30
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	498 000	−27
Îngrășăminte cu azot	832 000	− 9,1
Sodă caustică	570 000	−22,0
Clor	531 000	−22,2

În aceeași perioadă, exportul de materiale plastice a scăzut cu 31%, cel de cauciuc sintetic cu 21% și cel de coloranți cu 19,6%. Importul de materiale plastice a scăzut cu 25,6%, iar cel de coloranți cu 38%.

Pe direcții de export, cele mai mari reduceri la produsele chimice s-au observat la exporturile pentru Italia (32,1%) și la cele destinate Spaniei (26,1%).

Situația industriei chimice franceze în primul semestru al anului 1975 și în luna iunie, în comparație cu aceleași perioade ale anului 1974, se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

	Iunie	Semestrul I
Volumul producției		
— Întreaga industrie	−10,8	− 9,8
— Industria chimică	−20,8	−16,3
din care:		
industria anorganică	−17,9	−11,6
industria organică	−35,5	−31,8
alte produse	− 6,6	− 1,6
Prețuri		
— Produse industriale	−10%	− 3,6%
— Produse chimice	+ 6	+14,1
— Produse anorganice	+ 6	+13,4
— Produse organice	+ 1,7	+11,4
— Alte produse chimice	+10,3	+17,2

În Anglia, datele statistice referitoare la volumul producției industriei chimice pe trimestrul II al anului 1975 publicate de departamentul industriei marchează creșteri importante ale producției. Astfel, producția de benzen a trimestrului II reprezintă o creștere de 30% față de cea realizată în trimestrul I al aceluiași an, iar cea de toluen, o creștere de 104%. În mod similar, producția de etilenoxid a crescut cu 11%, cea de ftalați cu 10,7%, iar cea de alcool propilic cu 24%. Cu toate acestea, volumul producției industriei chimice britanice în trimestrul II/1975 nu a atins în medie nici 60% din cel realizat în trimestrul II/1974, așa cum rezultă și din tabelul 3, în care se indică, la principalele produse, în tone, volumul producției în cele două trimestre.

Tabelul 3

Produsul	Trim. II/1975	Trim. II/1974
Etilenă	207 290	302 660
Propilenă	117 720	162 080
Butadienă	33 460	49 120
Benzen	136 450	160 200
Toluen	48 870	64 540
Formaldehidă	27 520	34 810
Alcool propilic	22 740	48 860
Etilenoxid	33 840	61 290
Acetonă	27 990	55 880
Ftalați organici	25 680	30 790
Fenol	26 620	52 810

Și în industria chimică vest-germană s-au înregistrat în semestrul I/1975 reduceri ale volumului de producție, în comparație cu anul 1974. Sectorul care a suferit cel mai mult de pe urma lipsei de desfacere a fost cel al fibrelor sintetice, unde prețurile nu au crescut proporțional cu costurile, ceea ce a creat o situație și mai grea pentru producători.

Ca urmare a acestei situații și a îmbunătățirii cererilor în cursul trimestrului III, producătorii vest-germani au hotărît să majoreze prețurile fibrelor sintetice, astfel: fibrele poliamidice cu 10—15%, cele poliesterice cu 6—10% și cele acrilice cu 5—10%. Producătorii justifică aceste creșteri prin necesitatea de a acoperi costurile, care au crescut în mare măsură, datorită scăderii volumului de producție. Conform previzi-

unilor, în R.F. Germania producția de fibre sintetice a scăzut în anul 1975 cu 35%, față de anul 1974. Or, numai în anul 1974, cînd producția de fibre sintetice a scăzut cu numai 5% față de anul 1973, producătorii vest-germani estimează că au pierdut între 200 și 250 mil. mărci.

O situație similară se întîlnește și la producătorii britanici de fibre sintetice. Compania Du Pont — filiala din Anglia — a mărit prețul fibrelor acrilice și poliesterice cu 10% și a anunțat o nouă creștere a prețurilor de livrare în viitorul apropiat, pentru asigurarea amortizării instalațiilor. Compania Monsanto a anunțat, de asemenea, o creștere a prețurilor fibrelor sintetice de la 1 oct. 1975 cu 5—10%, în funcție de sortimente, iar compania ICI a majorat în medie cu 5% și cu maximum 10% prețul fibrelor poliesterice texturate încă din luna iulie 1975. Filiala Du Pont din Elveția, care a mărit cu 10% prețurile fibrelor poliesterice încă din luna iulie 1975, nu a atins nivelul prețurilor din anul 1973. Conform afirmațiilor acestei filiale, luînd costurile din anul 1973 pentru fibrele poliesterice = 100, rezultă că ele au crescut în primul semestru al anului 1975 la 148, în timp ce indicele de prețuri de livrare a acestora (100 în 1973) a atins în semestrul 1/1975 valoarea de 96. Filiala britanică a companiei Hoechst a majorat în august prețurile fibrelor poliesterice cu circa 10% urmînd să aplice noi majorări pînă în primul semestru al anului 1976, aceasta fiind generată de modificarea prețului țițeiului din octombrie 1975. Compania susține că în primul trimestru al anului 1976, cu toate urcările de prețuri prevăzute, nivelul prețurilor de livrare a fibrelor poliesterice va fi cu 10% mai mare decît cel din mijlocul anului 1974, în timp ce costurile au crescut în aceeași perioadă cu 35—40%. În trimestrul III al anului 1975 au crescut și prețurile fibrelor acrilice, cu circa 15% în comparație cu cele mai joase niveluri de prețuri realizate în primul semestru al anului 1975.

O tendință similară de creștere a prețurilor produselor finite pentru a acoperi costurile se observă și la materialele plastice. Dar și în acest sector majorările de prețuri practicate pe piața vest-europeană în semestrul II al anului 1975 nu au dus la nivelul prețurilor atinse în 1974. Astfel, compania vest-germană BASF a majorat prețul la polistiren în medie cu 20%, iar compania Chemische Werke Hülls cu 10—15%, în luna septembrie. De asemenea, majorări similare au fost practicate începînd de la mijlocul lunii septembrie și de către filialele europene ale companiei nord-americane Monsanto. Pentru Anglia, atît compania Monsanto, cît și compania Shell urmează de asemenea să majoreze prețul la polistiren. Compania Dow Chemical Europe a mărit de la 1 octombrie 1975 prețurile la polistiren cu 15—20%, în funcție de sortiment și de țară, creșterile cele mai mari manifestîndu-se în Italia, R. F. Germania și Benelux.

În Franța, de la 1 septembrie, prețul polistirenului a fost majorat de la 2,20 la 3 franci/kg pentru polistirenul de uz general și la 3,25, pentru polistirenul antișoc. Prețul polietilenei a crescut de asemenea de la 2,20 la 2,55 franci/kg.

La polipropilenă de uz general, Compania Amoco a majorat prețurile pe piața vest-europeană cu 44 $/t, începînd de la 1 octombrie, creștere ce este considerată nesatisfăcătoare pentru asigurarea amortizării investiției. Și alți producători și-au anunțat intențiile de a majora prețurile la polipropilenă. Și în cazul policlorurii de vinil, ICI a majorat prețurile în cursul lunii septembrie în medie cu 20 lire/t pentru polimeri în suspensie și cu 25 lire/t, pentru polimeri în emulsie.

Ca urmare a creșterii prețului de livrare a granulelor neplastifiate, în luna octombrie a crescut în medie cu 20 lire/t și prețul granulelor plastifiate.

Creșterile cele mai mari de prețuri în trimestrul III/1975 le-a marcat stirenul. În Europa de Vest, prețul acestuia a scăzut de la 550 $/t în ianuarie, la circa 360 $/t în iulie, pentru a crește în septembrie la 430 $/t. Prețul benzenului a oscilat după aceleași fluctuații ca și cel al stirenului. Scăderea prețului stirenului în perioada de la sfîrșitul trimestrului al doilea a fost pusă pe seama excedentului de xilen pe piața Statelor Unite, ca urmare a restrîngerii cererii de polistiren, instalațiile de polistiren lucrînd în această perioadă la 50—60% din capacitate.

În R. F. Germania prețul benzenului a scăzut de la 850 mărci/t în toamna anului 1974, la 600 mărci/t în toamna anului 1975. Prețul benzenului importat fob Rotterdam a evoluat astfel: 220—230 $/t la începutul anului 1975, 160 $/t în luna iulie și 190—195 $/t la sfîrșitul trimestrului III/1975. În S.U.A., prețul benzenului a ajuns în toamna anului 1975 la 225 $/t, iar producătorii apreciază că prețul acestuia va crește din nou în următoarele șase luni.

Prețul etilenei a crescut și el în toamna anului 1975 la 800 mărci vest-germane/t, ceea ce corespunde la un preț mediu al țițeiului de 110—120 $/t fob Rotterdam.

În Japonia au apărut de asemenea mari fluctuații ale prețurilor între anii 1974 și 1975, mai ales ale prețurilor de export. În continuare se indică prețurile medii realizate la exportul de materiale plastice de către Japonia în anii 1974 și 1975 (dolari/t):

Produsul	1974	1975
Polietilenă	698	493
Polipropilenă	693	571
Polistiren	789	530
PVC	731	482

În această situație, deși exportul de materiale plastice a scăzut de la 1 402 204 t, în 1974, la 1 162 142 t, în 1975, valoarea exportului a scăzut de la 1 289 504 la 970 289 milioane dolari.

tehnico-științifice

O cale directă de fabricare a metacrilatului de metil monomer

Asahi Glass Co. exploatează cu foarte bune rezultate într-o instalație industrială de fabricare a metacrilatului de metil monomer, o nouă metodă, și anume oxidarea directă cu aer a izobutilenei, în prezența unui catalizator solid. Prin noua metodă se elimină utilizarea acizilor cianhidric și sulfuric, și prin aceasta și dificultățile legate de reciclarea lor. De asemenea, se reduc mult și investițiile. Fazele principale ale acestei metode sînt: oxidarea cu aer a izobutenei în prezența unui catalizator, cu formarea metacroleinei (metacrilaldehida), și apoi o nouă oxidare a acesteia, pentru obținerea acidului metacrilic. Prin esterificarea acidului metacrilic cu metanol se formează metacrilatul de metil (MMA) monomer.

Se afirmă că viața catalizatorului depășește un an.

Printre avantajele principale ale procedeului se enumeră următoarele:

— prin eliminarea HCN și H_2SO_4 rezultă subproduse și efluenți lichizi în cantitate mult mai mică;

— posibilitatea efectuării unui control mult mai ușor al poluării mediului înconjurător, datorită eliminării substanțelor toxice, cum ar fi HCN;

— folosirea de materii prime ușor accesibile, cum este izobutilena, care se obține din fracțiunea C_4;

— față de metoda obișnuită semicontinuă, procedeul este continuu, deci poate fi aplicat într-o instalație industrială cu capacitate mare, și anume 40—60 000 t/an.

Curățirea autoclavelor de depunerile de PVC

Societatea americană S I R a pus la punct și a patentat un procedeu de curățire a depunerilor din autoclavele de PVC, care lucrează în circuit închis. În acest scop se folosește un amestec de solvenți, care dizolvă foarte ușor depunerile, spre deosebire de metoda adoptată de alți producători de policlorură de vinil, care utilizează apa.
Avantajul principal al acestei metode îl constituie faptul că, spre deosebire de spălarea cu apă, operația de curățire se face fără deschiderea autoclavei, în felul acesta evitîndu-se contactul muncitorilor cu clorura de vinil monomer, care s-a demonstrat că este un produs cancerigen. În același timp se poate asigura limita de 5 p.p.m. clorură de vinil monomer în atmosfera din instalațiile respective, în vigoare în S.U.A. De asemenea, timpul în care nu sînt utilizate reactoarele este mult redus.

Procedeul Cosorb de recuperare a CO

Recuperarea monooxidului de carbon prin metode necriogenice cîștigă din ce în ce mai mult teren. În acest sens, procedeul Cosorb, care implică absorbția chimică a CO, urmată de stripare, în vederea recuperării acestuia, este cea mai economică metodă. În acest caz, recuperarea hidrogenului, utilizînd adsorbția la presiune oscilantă (P S A), poate fi ușor aplicată.

Din compararea diferitelor procedee de obținere a CO din metan, ca, de exemplu: recuperarea criogenică a CO și H_2; recuperarea criogenică numai a CO; recuperarea după metoda Cosorb plus P S A, rezultă că prețul de cost al monooxidului de carbon este foarte puțin afectat de prețul cu care se livrează hidrogenul.

Un mare dezavantaj al procedeelor criogenice îl constituie faptul că sînt incapabile să producă hidrogen de înaltă puritate, la un randament ridicat.
Un avantaj important al metodei Cosorb constă în faptul că prezența azotului nu afectează puritatea produselor, și nici gradul de recuperare. Acest lucru este foarte important în cazul recuperării monooxidului de carbon din gazele reziduale de la cracarea acetilenei. Alte avantaje ale acestui procedeu ar fi:

— consum scăzut de gaze naturale, datorită recuperării cantitative a CO;

— consum scăzut de energie electrică;

— investiții scăzute;

— produsul finit CO are puritate mare.

În tabelul ce urmează se prezintă date comparative între procedeul criogenic și Cosorb, la o producție de 4 500 Nm^3 CO/h.

Utilități	Procedeul	
	criogenic	Cosorb
Gaze naturale, Nm^3/h	19 860	18 230
Presiunea, kg/cm^2g.	10	10
Gaze reziduale, Nm^3/h	12 870	10 165
Presiunea, kg/cm^2g.	2,5	9
Gaze de ardere, Nm^3/h	2 140	1 558
Presiunea, kg/cm^2g.	1	3
Puritatea CO, %	92,7	99,85
Presiunea, $kg/2m^2g$.	4	4
Energia electrică, kW	1 390	500
Abur de presiune mare, kg/h	1 700	3 000
Abur de presiune joasă kg/h	5 000	11 000
Apă de răcire, m^3/h	432	700
Investițiile estimate, mil. Dfl.	15,5	10

Creșterea producției de cristale sintetice

Societatea americană Allied Chemical și-a mărit producția de cristale sintetice necesare pentru lasere și industria electrotehnică, prin darea în funcțiune a unei noi fabrici pe care a construit-o la Charlotte—Carolina de Nord. Investițiile au fost de 7 mil. dolari. Produsul finit va fi utilizat în special la fabricarea filmelor magnetice necesare realizării coloanelor magnetice cu memorie și a filmelor de siliconi epitaxiale sau a safirelor pentru semiconductoare.

Adsorbanți selectivi pentru mercur

Societatea japoneză Nippon Soda Co. a început comercializarea în S.U.A. a adsorbanților selectivi pentru mercur, care sînt utilizați cu succes la tratarea industrială a apelor reziduale. Fabricați prima dată în 1973, pentru a se putea asigura limita de mercur în efluenți, impusă de guvernul Japoniei, acestea reduc conținutul de mercur din apele uzate la mai puțin de 0,0002 p.p.m., indiferent dacă este sub formă de compuși organici sau anorganici.
Nippon Soda pune la punct, de asemenea, fabricarea unei alte grupe de adsorbanți selectivi necesari pentru tratarea apelor reziduale impurificate cu cadmiu și cupru.

Perfecționări tehnologice

În fabricația clorului

Perfecționările rapide obținute în fabricarea de membrane schimbătoare de ioni pentru electroliza soluțiilor de clorură de sodiu au creat, în ultimul timp, dificultăți în alegerea celei mai economice soluții, atunci cînd se urmărește realizarea unor noi instalații.
Compania japoneză Asahi Chemical este singurul producător de sodă electrolitică care folosește în instalațiile industriale membranele schimbătoare de ioni de tipul Nafion, realizate de compania nord-americană Du Pont. Paralel, însă, într-o instalație-pilot, compania Asahi experimentează o membrană schimbătoare de ioni realizată printr-o tehnologie proprie. Prima instalație de electroliză a companiei Asahi funcționînd cu diafragme confecționate din membrane schimbătoare de ioni a fost pusă în funcțiune în luna aprilie 1975 la Nobeoka, în Japonia, și are o capacitate de producție de 40 000 t/an clor. O altă instalație cu o capacitate de producție de 60 000 t/an se află în curs de montaj la Ohmi și va fi pusă în funcțiune în martie 1976.
Această tehnologie a fost preluată și de compania japoneză Denki Kagaku pentru instalațiile de electroliză de la Chiba. Se afirmă că principalele avantaje pe care le prezintă celulele cu diafragmă din Nafion sînt următoarele:

— capacitatea fiecărei unități este foarte mare, putînd ajunge pînă la 10 000 t/an;

— utilajele sînt foarte compacte, ocupînd numai o treime din spațiul ocupat de celulele cu catod de mercur, situație în care costul clădirii și al conductorilor electrici se reduce simțitor;

— impuritățile ce rămîn în soluția de hidroxid de sodiu sînt foarte reduse, calitativ produsul rezultat fiind asemănător cu cel obținut în celulele cu catod de mercur;

— cheltuielile de exploatare nu sînt mai mari decît la instalațiile cu catod de mercur.

În semestrul al doilea al anului 1975, compania Asahi Chemical a anunțat că în urma îmbunătățirilor aduse la proiectarea celulelor și a membranei utilizate se pot construi instalații cu capacități de pînă la 300 000 t/an.
În aceeași perioadă, o altă companie japoneză, și anume Asahi Glas, a anunțat punerea la punct a unei noi membrane schimbătoare de ioni, care, în comparație cu celulele realizate de Compania Asahi Chemical asigură următoarele avantaje:

— un randament electric de peste 90% ceea ce reprezintă un spor de randament de peste 10% față de cel realizat de compania Asahi Chemical și, în consecință, un consum de energie corespunzător mai redus;

— obținerea direct din celulă a unei soluții de sodă de peste 40%, față de 20% cît rezultă prin procedeul menționat, situație în care se elimină o fază de concentrare;

— o durată de utilizare a membranei mai mare decît cea folosită de compania Asahi Chemical.

Ca urmare a acestor perfecționări, compania Asahi Glas a trecut la experimentarea lor pe scară largă în instalația de electroliză de la Amagasaki.
Paralel, și alte companii japoneze, printre care Denki Kagaku, Nippon Soda, Central Glass, Toyo Soda, Tokuyama Soda, Maruzen Oil etc. au efectuat cercetări și sînt în curs de obținere a unor licențe pentru variante proprii de membrane schimbătoare de ioni, ca urmare a gravelor prejudicii aduse populației din Japonia în urma intoxicării cu mercur provenit de la apele reziduale ale celulelor cu catod de mercur.
Trebuie subliniat faptul că în instaațiile de electroliză celulele cu diafragmă ale procedeului Kureha, care folosește celule mari monopolare, pot fi înlocuite de asemenea cu membrane schimbătoare de ioni. Conform unor rezultate obținute în

industria clorosodică japoneză a reieșit că celulele cu membrane schimbătoare de ioni sînt superioare celor cu diafragmă din azbest și, ca urmare, în decursul lui 1978 întreaga industrie japoneză va trece pe această tehnologie. Pînă la sfîrșitul anului 1975 aproximativ 40% din instalațiile de electroliză au trecut pe celule cu membrane schimbătoare de ioni.

În fabricarea metanolului

Eficiența economică a procedeului ICI de fabricare a metanolului la presiune joasă a fost îmbunătățită în urma unor studii comune ale companiilor britanice David Power Gas și ICI, care, în cazul unor instalații de metanol cu o capacitate de producție zilnică de 1000 t, permit în final obținerea unor economii la prețul de cost care se estimează a atinge un milion lire anual. O comparație între principalele consumuri specifice ale procedeului vechi și nou sînt indicate în tabelul următor:

Consumuri specifice	Procedeu vechi	Procedeu nou
Gaze naturale, kcal	$9{,}0 \times 10^6$	$8{,}1 \times 10^6$
Abur de 70 at	70	105
Căldură pentru distilare, kg	4,5	—
Căldură recuperată, kcal/h	—	$17{,}5 \times 10^6$
Apă de răcire, m^3	250	170
Energie electrică, kWh/t	40	30

Deosebirea dintre procedeul ICI de joasă presiune convențional și noul procedeu constă în reducerea consumurilor energetice. Noul procedeu va fi folosit într-o instalație pe care compania Dyno Methanol Industrie o construiește la Emden, R. F. Germania, valoarea investiției fiind estimată la 25 mil. lire sterline.

Procedeul ICI convențional de joasă presiune a fost aplicat în sinteza metanolului începînd din anul 1967 și ca urmare a extinderii rapide a producției mondiale de metanol în ultimii ani, în prezent 80% din capacitatea de producție mondială de metanol folosește acest procedeu.

Din experiența acumulată de Compania ICI la numeroasele uzine de metanol puse în funcțiune, rezultă că nu au apărut avarii datorită catalizatorului sau reactorului, majoritatea instalațiilor funcționînd peste 340 zile/an.

În perioada în care a apărut procedeul ICI, acesta era competitiv și nu necesita îmbunătățiri tehnologice.

Apariția, însă, a procedeului Lurgi, precum și scumpirea gazului metan în ultimul timp cu 300—700%, în funcție de regiune, au dus la necesitatea reexaminării consumurilor energetice.

Noul procedeu constă din introducerea unor schimbătoare de căldură paralele în circuitul reactorului de sinteză. În procedeul inițial era introdus numai un singur schimbător de căldură care prelua căldura reziduală din gazele care părăseau reactorul și preîncălzea amestecul de gaze ce intra în reactor. Prin acest sistem se valorifica numai parțial căldura de reacție. Noul procedeu constă din introducerea unui al doilea schimbător de căldură, care cedează căldura apei de alimentare a cazanelor, soluție prin care se recuperează peste 75% din căldura pierdută.

Temperatura mai ridicată a gazelor de reacție permite utilizarea acestora la încălzirea supraîncălzitoarelor de la coloanele de distilare a metanolului și eliminarea de supraîncălzitoare cu abur, reducînd consumul de abur la această fază cu 30—40%. Prin modificările aduse s-a redus necesarul de abur pentru acționarea turbinelor, dar s-a mărit presiunea aburului de la 60 la 100 at, instalîndu-se turbine cu condensație.

Optimizarea gradientelor de temperatură în noile instalații a redus mărimea răcitoarelor, fapt care a compensat parțial cheltuielile suplimentare apărute la introducerea unor schimbătoare de căldură în plus pe circuitul gazelor rezultate din reactor. Pe ansamblul instalației, noul procedeu ICI — Davy Power Gas duce la realizarea în condiții comparabile, la o investiție suplimentară cu 1—2,5%, însă aceste cheltuieli se recuperează după primele luni de funcționare, ca urmare a reducerii cheltuielilor de exploatare. Compania ICI afirmă că a făcut aceste îmbunătățiri și la instalațiile în funcțiune și că ele prezintă eficiență pentru toți producătorii de metanol.

cooperare-dezvoltare

În Anglia, societatea Burts and Harvey își dezvoltă producția de ierbicide fenoxi din cadrul complexului de la Belvedere. Noile instalații, ale căror investiții se estimează la 1,8 mil. lire, vor produce: acid monoclorpropionic (MCPA), acid monocloracetic și *p*-clor-*o*—crezol (PCOC). Intrarea în funcțiune va avea loc în toamna anului 1976. O mare parte din acidul monoclorpropionic se va folosi pe platformă la fabricarea Dalapon-ului și a fenoxipropionaților, iar alta va fi disponibilă pentru comercializare. Acidul monocloracetic, precum și *p*-clor-*o*-crezolul se vor utiliza în întregime în cadrul complexului.

★

Societatea italiană Etanolo construiește la Ferrarra — Italia o instalație care urmează să producă anual 100 000 t etanol, direct prin hidratarea catalitică a etilenei. Licența privind noul procedeu de fabricare a fost cumpărată de la Veba — Chemie.

★

Pe baza unui contract semnat cu societatea Norsk — Hydro, firma Lurgi asigură ingineria instalației de electroliză ce urmează să furnizeze clorul necesar fabricării a 300 000 t/an clorură de vinil.

În prima etapă, care urmează să intre în funcțiune în toamna anului 1977, se vor produce 120 000 t/an clor, urmînd ca în următorii 3—4 ani să se ajungă la 160 000 t/an.

Investițiile se ridică la 100 mil. D. M. Fabrica va lucra după tehnologia Shamrock și va fi dotată cu celule cu diafragmă.

★

Pentru dezvoltarea complexului de la Moerdijk — Olanda, firma Shell Nederland Chemie va investi 65 mil. lire. În această etapă este planificată realizarea unei fabrici de etilbenzen și a alteia de stiren — propilenoxid, ambele urmînd să producă în 1978.

În continuare se vor mai construi noi instalații de cracare, precum și pentru fabricarea oxidului de etilenă și a glicolilor, care vor costa circa 120 mil. lire.

★

În cadrul minelor de potasiu de la Solikamsk aparținînd combinatului Ural — Kali, au început să se realizeze investiții pentru dezvoltarea capacității de producție cu încă 2,5 mil. t/an. În cursul acestui plan cincinal, producția combinatului a crescut la 6,1 mil. t/an. De asemenea, în curînd se vor face noi dezvoltări și la minele de la Berezniki.

★

Întreprinderea de stat Polimex — Cekop din Polonia construiește în Uniunea Sovietică la Krakov, o fabrică de acid sulfuric, care va produce zilnic 1 100 t.

Pînă în prezent Polonia a realizat pentru U.R.S.S. 216 proiecte industriale complete, din care 19 în 1975.

Din totalul de 36 fabrici chimice, 26 sînt de acid sulfuric.

★

Divizia de îngrășăminte a societății Petrochemical Industries a încheiat cu Cop-

pee — Rust un contract în valoare de 10 mil. dolari privind dezvoltarea uneia dintre cele trei fabrici de uree de la Shusiba — Kuweit.
În cadrul contractului, societatea amintită va asigura proiectarea, construcția și punerea în funcțiune, în timp ce firma Stamicarbon va pune la dispoziție tehnologia. Instalația, a cărei producție urmează să crească în 1977 de la 550 la 1 000 t/zi uree și a fost dată în funcțiune de către Foster Wheeler — Londra, în anul 1964.
Celelalte două instalații existente pe aceeași platformă, cu o capacitate de 700 t/an uree fiecare, produc din 1971 și au fost construite de firma niponă Chiyoda.

★

În India, la Vizaghapatnam, Coastal Chemicals construiește o fabrică de sulfat de aluminiu, care va costa 5 mil. Rs. Ca materii prime se vor utiliza acidul sulfuric, care se va obține pe platformă de la calcinarea minereurilor de zinc și bauxită, de la minele din Ananthagiri.
Instalația va avea o producție zilnică de 75 t și urmează să fie gata în 1976.

★

Minele de fosforite de la El Hassa — Iordania urmează să-și mărească producția la 2,6 mil. t rocă/an. În acest scop, societatea Jordan Phosphate Mines a încheiat cu Taylor Woodrow Construction un contract în valoare de 2,5 mil. lire sterline privind proiectarea, engineering-ul, livrarea de utilaj, precum și asistența tehnică la construcție, montaj și darea în funcțiune. Tehnologia aparține firmei Denver Equipment Division.

★

Instalația de negru de fum ce se construiește la Tampico — Mexic, aparținînd societății Hules Mexicanos, cu o capacitate de 40 000 t/an va aplica tehnologia firmei Ashland Chemical.
Se prevede ca aceasta să intre în funcțiune în trimestrul III/1976.
Proiectarea a avut în vedere posibilitatea de a se dubla capacitatea într-un timp relativ scurt.

★

În Argentina, la San Lorenzo, a intrat în funcțiune o nouă instalație de anhidridă ftalică, cu o capacitate anuală de 12 400 t. Produsul finit, în mare majoritate, se va exporta în țările Americii Latine. Materia primă, *o*-xilenul, va fi livrată de întreprinderea de stat Petroquimica General Mosconi (PGM), care a dat de curînd în funcțiune un combinat petrochimic cu o producție anuală de 140 000 t produse aromate, 13 340 t benzen, 22 500 t toluen, 4 300 t *p*-xilen și 7 700 t *o*-xilen.

★

Societatea niponă Tekkosha Hellas a început să producă bioxid de mangan electrolitic într-o fabrică care a fost construită în zona Salonic — Grecia. Investițiile au totalizat 19,85 mil. dolari. Din producția de 12 000 t/an, circa 95% sînt destinate exportului.

★

Societatea Board of Celanese a aprobat fondurile necesare, 50 mil. dolari, pentru construirea unei fabrici de acid acetic cu o capacitate de 272 000 t/an, care urmează a fi amplasată la Clear Lake — Texas, S.U.A. Aplicînd tehnologia Monsanto, carboxilarea metanolului, noua unitate urmează să producă în 1978. În prezent, în S.U.A. se fabrică anual 1,36 mil. t acid acetic.

★

De curînd, Staufîer Chemical Belgium a publicat noi date în legătură cu planul de dezvoltare a fabricării ierbicidelor în această țară. Astfel, la Seneffe, la nord de Charleroi, se va construi un combinat, cel mai mare de acest fel din lume, care se va întinde pe o suprafață de 120 ha și va produce ierbicide tiocarbamice, dintre care se menționează: Eradican, Eptam, Sutan, Ro-Neet, Vernam, Tillam și Ordam. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1976. Engineeringul instalațiilor va fi furnizat de către Coppée — Rust, cu care s-a încheiat un contract în acest sens.

★

Pentru prima dată, societățile Uhde și Hooker colaborează pentru construirea unei fabrici de electroliză a clorurii de sodiu, amplasată în cadrul complexului de la Gävle — Suedia, aparținînd firmei Diacell. Cu o capacitate de 200 t/zi clor, unitatea urmează să intre în funcțiune în iunie 1977.
Uhde va răspunde de proiectare și inginerie, procurarea echipamentului, construcția și darea în funcțiune, în timp ce Hooker va livra celulele de electroliză propriu-zise, precum și concentratoarele în patru trepte de tip Zaremba System, pentru leșia de sodă.
Secția de electroliză este formată din 84 celule tip Hooker — Uhde (HU — 80), care lucrează sub o sarcină de 80 kA.

★

Societatea Degusa a început montarea, în cadrul complexului de la Wesseling—Republica Federală Germania—a unei instalații pentru fabricarea anuală a 2 000 t acid cianuric, care urmează să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1976. Investițiile sînt evaluate la 6,5 mil. D. M.
Produsul finit se va utiliza la obținerea unor monomeri, ca, de exmplu: tris-(2-hidroxietil)- izocianurat (THEIC), tris- (2-carboxietil)-izocianurat și triglicidilizocianurat.

★

Pentru instalația de fabricare a fenolului pe care o construiește la Huelva — Spania, societatea Ertisa a optat pentru procedeul MOP de condensare catalitică, în scopul obținerii cumenului, care apoi este trecut în fenol, după metoda CUMOX. Fabrica are o capacitate de producție de 85 000 t/an și este proiectată de Setio Proceso Division aparținînd societății UOP.

★

Firma ENI din Italia urmează să livreze Uniunii Sovietice două fabrici de amoniac, cu o capacitate anuală de 450 mii t, o fabrică de etilenă, de 600 mii t, și cîte o instalație pentru producerea de carbid, oxid de etilenă și metanol. Instalațiile sînt livrate pe credit, Uniunea Sovietică urmînd să restituie costul lor prin livrări din producție. Totodată, se urmărește exportul acestor produse pe terțe piețe.

★

Societatea vest-germană „Linde A. G." va livra întreprinderii sovietice „Tehmașimport" o uzină petrochimică în valoare de 80 mil. ruble, care va produce anual 230 mii t etilenă și 80 mii t benzol. Livrarea este eșalonată între anii 1975 și 1977.

★

Firma italiană „Snam-Progetti" a încheiat un contract cu firma indiană „Maharashtra Coperative Fertilizers and Chemicals" în valoare de 8 mil. dolari pentru construirea, în India, a unei întreprinderi de îngrășăminte chimice.

★

De cîțiva ani, Tunisia se afirmă și în ceea ce privește dezvoltarea producției de hidrocarburi. Anul trecut, din platourile continentale s-a obținut o producție de 4,5 mil. t țiței, care se prelucrează parțial în rafinăriile din Bizerta. Se fac cercetări intense și în largul insulei Kerenna, în golful Gabes, la Kef El-Borma etc., unde se prevăd zăcăminte de țiței foarte importante. Deoarece în anul 1976 Tunisia și-a propus să și dubleze producția de țiței, s-a hotărît construirea unei noi rafinării cu o capacitate anuală de prelucrare de 6 mil. t țiței.

★

Firma „Shell" din Canada pregătește construirea unei uzine de extracție a uleiului brut sintetic din nisipurile bituminoase din provincia Alberta. Este a treia instalație ce se va construi în această provincie, urmînd a fi pusă în funcțiune după anul 1980. Guvernul Canadei și-a dat acordul asupra realizării unui amplu program de cercetări referitoare la problema exploatării nisipurilor bituminoase.

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

Creşterea producţiei de lacuri şi vopsele în ţările socialiste prevăzută a se realiza în perioada 1970—1980 este redată în tabelul de mai jos, în care se indică volumul producţiei din 1980, luînd ca bază anul 1970 = 100.

R. P. Bulgaria	341,7%
R. P. Ungară	208,2%
R. D. Germană	190,5%
R. P. Polonă	257,8%
U.R.S.S.	139,4%
R. S. Cehoslovacă	177,9%
R. S. F. Iugoslavia	231,6%

Pe baza acestor dezvoltări şi în cadrul acordurilor încheiate între ţările socialiste, R. S. Cehoslovacă şi R. S. F. Iugoslavia vor livra Uniunii Sovietice aproximativ 40 000 t răşini alchidice, iar R. P. Polonă va livra R. D. Germane.

Necesarul de cromat de zinc şi de oxid roşu de fier va fi acoperit pe ansamblul ţărilor socialiste sus menţionate începînd din anul 1976, iar necesarul de oxid galben de fier începînd din anul 1978. De asemenea, începînd din anul 1977 va fi acoperit necesarul de microcalcită şi de microdolomită prin dezvoltările prevăzute a se realiza în Uniunea Sovietică.

★

În cadrul acţiunii de dezvoltare a industriei de îngrăşăminte cu azot, în urmă cu trei ani, Uniunea Sovietică a încheiat un contract cu firma japoneză Toyo Engineering pentru realizarea a cinci instalaţii de amoniac, cu o capacitate de producţie de 1360 t/zi fiecare, folosind tehnologia pusă la dispoziţie de firma Kellog. Aceste instalaţii au fost montate şi date în funcţiune pe platformele profilate pe fabricarea de îngrăşăminte complexe de la Novgorod, Novomoskovsk şi Nevinominsk şi Severodonetz.

În semestrul al doilea al anului 1975, de asemenea au fost contractate alte patru noi instalaţii pentru fabricarea amoniacului, cu o capacitate de producţie de 1 360 t/an, care vor fi date în funcţiune pînă în anul 1979 pe platformele industriale de la Cerkasi, Dnieproderjinsk, Drogobuz şi Leningrad.

Atît instalaţiile ce vor fi livrate de compania Chemiko, cît şi cele ce vor fi livrate de compania Creusot-Loire vor fi date în funcţiune în perioada 1978—1979. În afară de acestea, întreprinderea sovietică de comerţ exterior Tehmaşimport duce tratative cu firmele italiene ENI-Snamprogetti şi Montedison-Tecnimont pentru achiziţionarea altor patru instalaţii de amoniac, dintre care două de cîte 1 360 t/zi fiecare ar urma să fie livrate de grupul Snamprogetti, iar alte două, de cîte 500 000 t/an fiecare, de către grupul Tecnimont.

Pe baza acestor dezvoltări, se apreciază că la sfîrşitul anului 1980 capacitatea de producţie de amoniac a Uniunii Sovietice va spori cu circa 9,5 mil. t/an, ajungîndu-se la o capacitate totală de producţie de circa 22 mil. t ceea ce va reprezenta aproximativ o cincime din necesarul de îngrăşăminte cu azot pe plan mondial, estimat de un studiu de prognoză recent efectuat în R. F. Germania la 106 mil.t/an, în comparaţie cu capacitatea de producţie mondială actuală de 66 mil. t/an. Din acelaşi studiu rezultă că, în prezent, capacitatea mondială de producţie este utilizată numai în proporţie de 83%. În următorii cinci ani se întrevede o creştere a capacităţilor de producţie de azot cu 100% în ţările în curs de dezvoltare, cu 45% în medie în ţările socialiste din Europa şi cu numai 33% în ţările capitaliste dezvoltate.

Pe linia dezvoltării industriei de îngrăşăminte fosfatice, institutul sovietic NIUIF a pus la punct un nou procedeu de purificare a acidului fosforic, care permite valorificarea zăcămintelor de fosforite sărace din bazinul Kingisepp şi Karatau, ce conţin ca impuritate principală oxidul de magneziu.

Depozitele de apatită din bazinul Karatau, care deţin aproximativ un sfert din rezervele de fosfaţi ale Uniunii Sovietice şi a căror extracţie a atins în anul 1975 un volum de producţie de 10 mil. t, ridică de mulţi ani problema conţinutului ridicat în oxid de magneziu şi în bioxid de carbon şi redus în P_2O_5.

Datorită faptului că în procedeul electrotermic de obţinere a acidului fosforic există posibilitatea folosirii unor materii prime impure, acesta a fost principala cale pentru obţinerea acidului fosforic din minereurile menţionate.

Pentru îmbunătăţirea calităţii minereurilor din bazinul Kingisepp, s-a trecut la flotarea acestora, iar pentru cele din bazinul Karatau, începînd din anul 1973, la o nouă metodă de măcinare uscată, prin care, minereurile devin apte pentru a fi folosite la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, cu condiţia ca acestui procedeu să i se aducă îmbunătăţiri în ceea ce priveşte purificarea acidului fosforic pe cale chimică. Cercetătorii sovietici au pus la punct o metodă de purificare care permite folosirea de roci fosfatice cu un conţinut de pînă la 4% oxid de magneziu în instalaţii de acid fosforic echipate cu utilaje pentru obţinerea acidului prin procedeul dihidrat sau hemihidrat. Eliminarea oxidului de magneziu se face prin precipitare cu silicofluorură de amoniu, cu formare de silicofluorură de magneziu, care poate fi folosită la fabricarea acidului fluorhidric. Noul procedeu de fabricare a acidului fosforic din aceste roci constă din atacul acestora cu un amestec de acid sulfuric şi acid fosforic reciclat, cu recuperarea fluorului sub formă de gaze şi separarea sulfatului de calciu hemihidrat prin cristalizare şi filtrare. Acidul fosforic rezultat ce conţine oxid de magneziu nu este corespunzător fabricării de superfosfat dublu. Sulfatul de calciu separat prin filtrare este spălat cu apă, care se reintroduce în reactorul de atac al rocilor fosfatice. Acidul fosforic filtrat se supune concentrării la 40—43% P_2O_5. Magneziul este eliminat prin tratarea acidului fosforic concentrat cu silicofluorură de amoniu dizolvată într-o soluţie conţinînd 10% acid fluorsilicic. Prin trecerea silicofluorurii de amoniu în silicofluorură de magneziu, care cristalizează sub forma unor granule mari uşor filtrabile, cea mai mare parte din cantitatea de magneziu existentă în acidul fosforic filtrat se separă. Forma sub care se introduce silicofluorura de amoniu în acidul fosforic depinde de concentraţia iniţială în magneziu şi fluor a minereului. Silicofluorura de magneziu separată prin filtrare este calcinată la temperaturi între 150 şi 200°C timp de două ore, cu formarea unui concentrat cu un conţinut de 94—95% fluorură de magneziu, materie primă adecvată pentru obţinerea de acid fluorhidric anhidru şi tetrafluorură de siliciu, aceasta din urmă putînd fi utilizată la obţinerea acidului fluorhidric.

★

La Institutul de fizică al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Bieloruse a fost creat un nou tip de laser capabil să acţioneze asupra unor complicate molecule organice. De asemenea s-a realizat, şi un laser cu largă frecvenţă de radiaţii luminoase, care este utilizat la reacţii chimice, la controlarea compoziţiei atmosferei şi la diagnosticarea comportamentului plasmei.

★

În R.S.S. Turkmenă a început construirea unei noi rafinării de petrol, care va prelucra ţiţeiul siberian transportat prin conducte şi care este prevăzut să intre în funcţiune în anul 1978. Aceasta va deveni baza unui mare centru industrial care urmează să fie creat într-o regiune de deşert şi unde vor funcţiona fabrici de cauciuc sintetic, de materiale plastice, de anvelope auto etc.

★

Uzina de anvelope VIDA din Vidin — R. P. Bulgaria —, produce anvelope pentru autocamioane şi autoturisme, din care 60% anvelope radiale. O parte a producţiei se desfăşoară după licenţa firmei franceze CIFAR (Kleber-Colombes). Uzina livrează nouă tipuri de dimensiuni de anvelope pentru autovehiculele Moskvici, Volga, Gaz-69, precum şi pentru cele mai răspîndite autocamioane de tonaj mare şi mijlociu, pentru autobuze Gaz-63, precum şi pentru autovehiculele Skoda.

Fabrica de furfurol aflată în construcție la Devecser — R. P. Ungară va fi în întregime utilată cu material furnizat de societatea finlandeză Rosenlew. Uzina va avea o capacitate de producție anuală de 7500 t furfurol și 4500 t acid acetic industrial.

★

Uzinele chimice Blachownia din R. P. Polonă aplică un nou procedeu de dublă cristalizare, care permite obținerea paraxilenului cu o puritate de 98,5%, față de vechea metodă, care dădea o puritate de 95%. Pentenul, care era folosit înainte la spălarea cristalelor de paraxilen, va putea fi eliminat din proces. Noua tehnologie permite obținerea de economii însemnate și recuperarea produselor secundare. Procedeul a fost pus la punct de specialiștii uzinei, în colaborare cu cercetători de la Institutul de sinteză organică grea din R. P. Polonă.

★

Cercetătorii de la Institutul de chimie al Universității din Torun — R. P. Polonă au pus la punct o nouă tehnică de tratare a efluenților proveniți de la uzinele de sodă. Ea permite recuperarea clorurii de sodiu și a clorului din aceste ape, fără a fi necesară folosirea calciului. Aplicarea noii tehnologii reduce considerabil nocivitatea reziduurilor provenite de la uzinele de sodă.

★

Întreprinderile farmaceutice Polfa din Lodz — R. P. Polonă au elaborat un nou antiseptic clorhexidina, cu o eficacitate deosebită asupra întregii flore patogene. Spre deosebire de alte substanțe folosite în mod curent, aceasta nu este toxică și poate fi folosită sub formă de cremă antiseptică de către personalul spitalelor, al creșelor, al fabricilor de produse alimentare.

★

R.P.Polonă a semnat un contract cu o firmă engleză, în valoare de 125 mil. lire sterline, pentru construirea unui complex chimic la Wloclawek, lîngă Varșovia. Construcția va dura 3 ani și va fi executată de societatea „Petrocarbon Developments". Printre altele, aici se vor produce anual 200 mii t P.V.C. și mari cantități de sodă caustică.

★

În Munții Carpați s-au descoperit zăcăminte mari de gaze naturale care conțin metan, azot și heliu. În R.P. Polonă în localitatea Odolanov din voievodatul Poznan s-a construit o instalație de purificare a gazelor care separă metanul, heliul și azotul. Metanul este folosit drept combustibil în cadrul voievodatului Poznan, iar heliul este livrat ca atare pentru diferite utilizări, R. P. Polonă devenind astfel singurul producător de heliu din Europa.

★

În perioada 1976—1980, întreprinderea poloneză de comerț exterior va livra întreprinderii cehoslovace Kovo 15 instalații complete de automatizare pentru industria chimică. a căror valoare este estimată la 18 mil. ruble.

★

La Wloclawek se va construi o instalație de electroliză cu o capacitate de producție de 180 000 t/an clor, o instalație de clorură de vinil monomer cu o capacitate de producție de 205 000 t/an și o instalație de policlorură de vinil cu o capacitate de producție de 200 000 t/an. La construirea acestor instalații participă și un grup de firme britanice ca Davy, Powergas, Catalitic și Petrocarbon.

★

Alt complex de îngrășăminte bazat pe linia amoniac-uree va folosi ca materie primă cărbunele și va fi dat în funcțiune în anul 1981. În Polonia Institutul Prosinchem a făcut ample studii cu privire la posibilitățile de utilizare a cărbunilor în sinteza amoniacului, în locul hidrocarburilor gazoase sau lichide. Pe baza acestor studii se afirmă că tona de amoniac fabricată pornind de la cărbune va costa 2 240 zloți.

★

La Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Wloclawek s-a construit un rezervor pentru depozitarea amoniacului lichefiat, cu o capacitate de depozitare de 15 000 t. Proiectul acestui rezervor a fost realizat de către Prosinchem, și acesta este cel mai mare rezervor de amoniac lichefiat din Polonia.

★

Complexul chimic de la Police va cunoaște o dezvoltare atît de mare în următorul plan cincinal, încît în perioada 1978—1980 își va construi un port maritim propriu la vărsarea rîului Odra. Complexul chimic menționat produce în prezent circa 30% din întreaga producție a Poloniei de îngrășăminte și circa 40% din producția de acid sulfuric. În viitor, ponderea acestor produse în producția totală a Poloniei va crește și mai mult la complexul de la Police, așa încît realizarea unui port maritim propriu pentru aprovizionarea cu materii prime din import și pentru desfacerea produselor finite la export apare ca o necesitate.

★

În anul 1975, producția de antidăunători a Poloniei a crescut cu peste 10%, în acest an fiind introduse în fabricație cinci noi produse. Paralel cu aceste realizări, în anul 1975 în Polonia se aflau în curs de montaj noi instalații pentru fabricarea următorilor antidăunători: topsinul, pe baza licenței japoneze obținute de la compania Sumitomo, gramoxonul și reglonul, după licența companiei engleze ICI, silitul și cresopurul, după licența companiei austriece Linz Chemie, piraminul, după licența companiei vest-germane BASF și herbatoxolul, după licența companiilor elvețiene Ciba-Geigy. Prin realizarea acestor produse se apreciază că în anul 1980 consumul de antidăunători va atinge, 1,5 kg/ha, în comparație cu 0,5 kg/ha în anul 1975.

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrul chimic în sistemul $H_2-CO_2-CO-H_2O-CH_3OH$. În decursul ultimilor ani s-a accentuat tendința de trecere a producției de metanol pe procedee la presiuni mai joase (50—100 atm) și pe catalizatori pentru temperaturi scăzute, precum și tendința de a se utiliza materii prime cu un conținut crescut de CO_2. Legat de acestea, s-au studiat condițiile de echilibru al gazelor din amestecul de reacție pentru reducerea bioxidului de carbon, concomitentă cu sinteza metanolului, respectiv din sistemul $H_2—CO_2—CO—H_2O—CH_3OH$. S-au determinat compozițiile de echilibru al componentelor în intervalul presiunilor de 30—100 atm și a temperaturilor cuprinse în domeniul 180—300°C.

Popov I. G., și Lender I. V., Ucr. Him. J., **41**, nr. 10, oct. 1975, p. 1033—1038.

Structura solventului. Folosirea presiunii interne și densității de energie de coeziune la examinarea contribuțiilor interacțiunilor solvent-solvent. Componenții structurii influențează considerabil fenomenele dintr-o soluție. În lucrare a fost urmărită influența a doi componenți de structură — presiunea internă și densitatea energiei de coeziune. Presiunile interne au fost stabilite la 25°C, prin măsurători de coeficienți de presiune termică pentru: dimetilsulfoxid, carbonat de propenă, formamidă, dimetilformamidă, acetonitril, metanol și hexametilfosforamidă. Deși datele de literatură arată că valorile pentru presiune și densitate de energie de coeziune sînt similare pentru un solvent nepolar, cercetările efectuate la solvenți polari au dovedit existența unei diferențe între aceste două proprietăți. S-a constatat că energia crește lunar cu creșterea polarizabilității moleculare a solventului. Ea crește de asemenea și cu creșterea dipolmomentului, pentru o anumită clasă de solvenți (de exemplu: protici, dipolari, aprotici).
Interacțiunile moleculare nechimice par să fie mai intense decît interacțiunile chimice pentru solvenți ca dimetilsulfoxid și carbonat de propenă. Comparativ cu alți solvenți, apa are o energie de coeziune foarte mică, interacțiunile nechimice reprezentînd numai 7% din coeziunea totală la 25°C, ceea ce se atribuie naturii direcționale a legăturilor de hidrogen care forțează moleculele în poziții nefavorabile pentru acțiuni nechimice.

Dack, R. J., Aust. J. Chem. **28**, nr. 8, aug. 1975, p. 1643—1648.

Solubilitatea oxidului nitros în amestecuri de alcool și apă: comparație cu teoria lui Pierotte cu privire la solubilitatea unui gaz. Au fost stabilite printr-o metodă volumetrică, solubilitățile oxidului nitros, N_2O în amestecuri de metanol, etanol-, 1-propanol- și 2-propanol-apă, la 25°C și 1 atm. De asemenea au fost determinate presiunile de vapori la amestecuri de 1-propanol și 2-propanol-apă, la 25°C, și corelate prin ecuația Redlich — Kister, cu cinci parametrii, în vederea evoluării constantelor Henry. A fost extinsă teoria lui Pierotti cu privire la solubilitatea gazelor la un solvent mixt. Solubilitățile calculate și cele stabilite experimental sînt concordante. Din comparație reiese că comportarea generală a fenomenelor de solubilitate a unui gaz este determinată de partea de respingere a potențialului intermolecular.

Sada, E., Kito, S. și Ito, Y., Ing. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 3, aug. 1975, p. 232—237.

Aliotropia — analogul azeotropiei. După ce se explică noțiunea de azeotropie, se explică noțiunea de aliotropie, care este un analog al azeotropiei.
Se arată că, în cazul unor sisteme simple, care se pot separa, se poate prezice apariția aliotropiei, și chiar cu aproximație, poziția conodei, dacă se cunosc cîteva caracteristici pentru echilibrul de faze lichid/lichid și vapori/lichid.
Verificarea, prin date de literatură și măsurători proprii, a fost făcută pe sistemele : furfurol — acetat de etil — apă, la 25°C și metilciclopentan — n-hexan — sulfolan, pentru 30°C.

Schuberth, H., Chem. Tech. (Berlin) **27**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 671—675.

Structura soluțiilor de aluminat de sodiu (I și II). Datele experimentale au condus la concluzia că ionul complex de aluminat poate fi descris prin formula $(Al_xO_z(OH)_{y-2x})^{x-}$, în care $x = 1{,}2\ldots$, $z = 0{,}1\ldots$ $y/2$ $y/x = 4$. Modificarea bruscă a unor parametri a soluțiilor de aluminat de sodiu la anumite concentrații de hidroxid de sodiu nu poate fi considerată ca argument pentru polimerizarea ionilor de aluminat, avînd în vedere că în aceeași gamă de concentrații apar modificări și în proprietățile soluțiilor de hidroxid de sodiu. Pentru intervalul de temperaturi 25—60°C și valori ale parametrilor $x = 1$, $z = 0$, 1,2 și $x = 2$, $z = 0$ au fost determinate constantele Ka, diferențele de entalpie liberă (ΔG_T°) entalpie (ΔH°) și entropie (ΔS°). În baza acestor date ca și a coeficienților de activitate a presupușilor aluminați complecși de sodiu s-a ajuns la concluzia unei probabilități extrem de reduse a existenței unor polimeri sau chiar numai a unor dimeri de aluminați complecși. Structura cea mai probabilă este cea de anion complex monomer $[Al(OH_4)]^-$.

Szita, L., Berecz, E., Magy Kem Folyoirat, **81**, nr. 9 sep. 1975, p. 383—392.

Descompunerea termică a alcoolilor. II. 2-Metilpropan-2-ol. Descompunerea termică a 2-metilpropan-2-olului (alcool *terț*-butilic) a fost studiată de diferiți autori, însă datele cinetice sînt variate.
Autorul a urmărit descompunerea termică a acestui alcool în domeniul de temperatură 503—612°C și de presiune inițială 520—602°C. El a dedus că descompunerea este omogenă și de ordinul unu în raport cu concentrațiile inițiale ale alcoolului. Ea este inhibată de produsele de reacție mai ales de 2-metilpropenă, și de un adaus de toluen. Contribuții prezintă eliminarea unimoleculară de apă și un proces prin radicali liberi.
Mecanismul prin radicali liberi explică produsele secundare ale reacției și rezultatele variate ale altor autori.

Johnson, W. D., Aust. J. Chem., **28**, nr. 8 aug. 1975, p. 1725—1731.

Dimerizarea 1-butenei pe catalizator Ni-zeolit. Studiu de cinetică și mecanism. Oligomerizarea monoolefinelor $C_8—C_{12}$ prezintă interes industrial. Studiul efectuat a urmărit dimerizarea 1-butenei la octene, catalizată de Ni-zeolit. Reacția a fost efectuată la temperaturi în domeniul 160—200°C, într-un reactor cu curgere, din oțel inoxidabil. Catalizatorul a fost preparat din site moleculare 13X prin tratare cu azotat de nichel. În final, conținutul de nichel în catalizator era de circa 5%.
Datele cinetice au fost obținute cu ajutorul unui sistem de ecuații. Rezultatele teoretice au fost în bună concordanță cu cele experimentale. Energiile de activare aparente se găsesc în domeniul 0,5 ($C_{4-1} \rightarrow C_8$) la 5,3 ($C_{4-1} \rightarrow C_{4-2}$) ceea ce sugerează pentru toate reacțiile, un mecanism controlat de difuziune prin stratul de lichid care acoperă catalizatorul, cu un proces similar celui care are loc în reactor pentru hidrodesulfurare.

Forni, L. Invernizzi, R. și Van Mao, L., Chim. Ind.(Milano) **57**, sept. 1975, p. 577—580.

Determinarea vitezei de oxidare catalitică a hidrogenului în domeniul cinetic. S-a studiat cinetica reacției de oxidare a hidrogenului pe catalizatori de Cd și V_2O_5 cu diferite granulații și porozități. Reacția cercetată se utilizează drept reacție de testare pentru determinarea activității catalitice a unei serii de catalizatori oxidici, folosiți în procesele de oxidare. Determinarea vitezei procesului în condiții izoterme s-a efectuat într-o instalație de laborator cu recirculare, în care s-au putut determina, pe lîngă parametrii temperatură-presiune, și concentrațiile inițiale ale reactan-

ţilor, precum şi condiţiile hidrodinamice de lucru. Pe baza rezultatelor obţinute, pot fi determinate valorile vitezei de reacţie în domeniul cinetic.

Dziewiecki, Z., Turek, W. şi Mielczarska, E., Przem.Chem. **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 589—592.

Reacţii catalitice eterogene, limitate de difuziune, pe un disc rotativ. II. Hidrogenarea fenilacetilenei pe paladiu. Reactorul catalitic, cu disc rotativ este deosebit de adecuat pentru determinarea cineticii la suprafaţă a sistemelor catalitice eterogene limitate de difuziune. În studiul efectuat a fost extinsă metoda cu disc rotativ, cu determinarea exactă a caracteristicilor de transfer de masă, la cercetarea unui sistem de reacţii multiple la care comportarea cineticii intrinsece este mascată de difuziune, şi anume la hidrogenarea, în fază lichidă, a fenilacetilenei pe un strat subţire de paladiu, în prezenţa unui solvent reactiv, dar mai puţin absorbit — α-metilstiren. Sînt discutate influenţele difuziunii asupra selectivităţii, la diferiţi parametri ai reactorului şi orientare cristalografică. Reactantul limitant este hidrogenul, iar speciile de hidrocarburi se găsesc la suprafaţa catalizatorului. Cinetica reacţiilor este de ordinul zero faţă de hidrocarburi şi de ordinul unu faţă de hidrogen. Faţa (110) la paladiu, este deosebit de eficace pentru hidrogenarea alchinelor la alchene.
Rezultatele obţinute sînt comparate cu cele ale altor autori.

White, D. E. şi Litt, M., Ing. Eng. Chem., Fundam., **14**, nr. 3, aug. 1975, p. 183—190.

Oxidarea propenei pe catalizatori de perovskit de cobalt. A fost cercetată activitatea catalitică a unor perovskiţi de cobalt ($LaCoO_3$ ca atare sau dopat cu Ba, Ca, Sr ca adaosuri la $CuCo_2O_4$ şi $ClO_2 — Co_3O_4$) la oxidarea catalitică a propenei, în exces de aer. Studiul a fost efectuat între 250 şi 500°C, la o concentraţie iniţială de propenă de circa 200—1600 p.p.m. Calculele pentru factorul de eficienţă au arătat că, în condiţiile studiului, predomină influenţa difuziunii prin pori. La 400°C, activităţile catalitice, lipsite de difuziune, cresc în seria: $LaCoO_3 < La_{0,85}\ Ba_{0,15}\ CoO_3 < La_{0,85}\ Ba_{0,15}\ CoO_3 < La_{0,85}\ Sr_{0,15}\ CoO_3 < CeO_2 — — Co_3O_4 < CuCo_2O_4$. Perovskitul de cobalt şi pământ rar este deci mai puţin activ pentru oxidarea propenei decît amestecul de oxizi, $CeO_2 — Co_3O_4$, şi oxidul dublu, $CuCo_2O_4$. Rezultatele calculelor la computer şi datele corespunzătoare experimentale pentru conversii sînt în bună concordanţă.

Jhaveri, N. C., Caretto, L. S. şi Nobe, K., Ing. Eng.Chem,. Prod. Res. Dev., **14**, nr. 3, sept. 1975, p. 142—146.

Adsorbţia şi oxidarea etilenei pe catalizatori de $SnO_2 + Cr_2O_3$. S-a demonstrat prin măsurători că oxigenul şi etilena favorizează reciproc procesul lor de adsorbţie, ceea ce se explică prin formarea unui complex superficial între etilenă şi oxigen. SnO_2 catalizează procesul de oxidare a etilenei la peste 350°C, iar procesul, de ordinul zero în raport cu O_2 şi de ordinul întîi în raport cu etilena, are loc pe suprafaţa oxidată; energia de activare fiind de 25 kcal/mol. Viteza de oxidare creşte sensibil, iar valoarea energiei de activare scade dacă se încorporează în SnO_2 mici cantităţi de Cr_2O_3 (0,1—1 %). Se admite că în cursul procesului de încorporare se formează ioni de crom cu valenţă superioară. Între conţinutul de crom, viteza de oxidare şi conţinutul de oxigen activ a fost determinată o corelaţie directă.

Solymosi, F., Bozsó, F., Magy. Kem. Folyoirat, **81**, nr. 9, sept. 1975, p. 404—412.

INGINERIE CHIMICĂ

Calculul agitatoarelor cu turaţie redusă. Ţinînd seama de solicitarea la încovoiere şi torsiune, autorul deduce pe baza analizei generale a stărilor de tensiune relaţiile de control pentru agitatoarele cu cadru. Relaţiile sînt formal simple iar funcţiile adimensionale mai complexe sînt prezentate sub formă de grafice pentru a facilita aplicarea lor practică.

Ruzicka, J., Technika v Chemii, nr. 59, 1975, p. 5—12.

Formarea bulelor şi transferul de căldură la fierbere în convecţie liberă şi forţată. Schimbul de masă şi de căldură în timpul fierberii nu este încă complet lămurit cu toate cercetările experimentale şi teoretice. Din necesităţi impuse de tehnică pentru evaporatoare, pentru transferul de căldură se folosesc o serie de relaţii semiempirice care pornesc de la premise simplificatoare.
În lucrare sînt descrise cele mai importante fenomene ale transportului de căldură şi de masă care au loc în timpul evaporării şi sînt explicate o serie de aspecte privind calcularea coeficienţilor de transfer de căldură. Fierberea este considerată atît în convecţie liberă, cît şi în convecţie forţată de-a lungul suprafeţelor de încălzire la un generator de abur, începînd cu introducerea lichidului rece pînă la evaporarea completă. Se atrage atenţia asupra importanţei unor cercetări sistematice cu privire la influenţa celor mai importanţi parametri hidrodinamici, termodinamici şi metalurgici, care ar putea contribui în mod esenţial la stabilirea unor legităţi modelare şi prin aceasta la lămurirea mai bună a fenomenului fierberii.

Mayinger, F., Chem. Ing. Tech., 47, nr. 18, sept. 1975, p.737.—748.

Coalescenţa picătură/picătură şi picătură/interfaţă în separatoare primare pentru dispersie lichid/lichid. Cercetări privind fenomenul de coalescenţă au fost mult concentrate asupra studiului picăturilor care rămîn pe interfeţe, obiectivul principal fiind urmărirea diferiţilor parametri fizici asupra procesului.
În articol sînt prezentate diferitele păreri cu privire la prezicerea timpului rezidual la fenomenul de coalescenţă picătură/picătură şi picătură/interfaţă şi dificultăţile ivite la aplicarea datelor în vederea proiectării. În continuare este descrisă o metodă nouă de aproximare la care se folosesc cele două forme de coalescenţă.
Valabilitatea metodei este ilustrată în cazul coalescenţei care are loc într-un separator de laborator în o etapă.
Procedura descrisă, în care timpii de coalescenţă picătură/picătură şi picătură/interfaţă sînt combinaţi într-un raport, s-a dovedit a fi un mijloc simplificat, dar eficace, pentru a prezice comportarea la coalescenţă la separări de faze.

Vijayan, S. şi Ponter, A. B., Chem. Ing. Tech., 47, nr. 18, oct. 1975, p. 748—755.

Uscarea produselor în pulbere sau cu granulaţie fină în uscătoare cu flux centrifugal. Cu uscătorul cu flux centrifugal a fost dezvoltat şi introdus un nou sistem de uscare care urmează tendinţei de intensificare a proceselor de transfer de impuls, căldură şi masă şi înlătură neajunsuri observate la alte uscătoare. El este adecuat pentru produse care pot fi transportate pe cale pneumatică şi care nu posedă un spectru prea larg de granulaţie. Procesul de transport pneumatic este caracterizat prin vitezele relative, care se găsesc peste viteza de cădere a particulelor în parte. Ca urmare la funcţionarea uscătorului rezultă condiţii intensive de transport de căldură şi masă, care permit o saturare ridicată a aerului rezidual cu temperaturi foarte scăzute ale acestui aer. Cu uscătorul cu flux centrifugal se economisesc 40—70% din energia termică şi electrică, materiale, suprafaţă şi spaţiu necesare la uscătorul de flux.
Ca exemple de aplicare a uscătorului cu flux centrifugal sînt arătate instalaţii de uscare a policlorurii de vinil S.

Brink, H. J., Coch, J., Fischer, J. şi Behrens, F., Chem. Tech. (Berlin), 27, nr. 11, noiemb. 1975, p. 664—667.

Alegerea centrifugelor pentru filtrare. Se expun principalele criterii care stau la baza alegerii tipului de centrifugă filtrantă în condiţii de exploatare, şi anume: concentraţia suspensiei; dimensiunile granulelor fazei solide; umiditatea reziduală a turtei; intensitatea spălării; gradul de antrenare a fazei solide cu filtratul ş.a. Se analizează eficienţa în exploatare a principalelor tipuri industriale de centrifuge filtrante cu acţiune continuă şi discontinuă şi se indică domeniile de utilizare a acestora.

Dallos, E., Magy. Kem. Lapja, 30, nr. 7, iul. 1975, p. 340—346.

Cu privire la modelarea proceselor catalitice în trei faze. I. Reactoare experimentale pentru procese catalitice în trei faze. Modelarea matematică a proceselor catalitice în trei faze ridică probleme cu privire la aprofundarea teoretică a proceselor parțiale, dar mai ales cu privire la obținerea parametrilor pentru cinetica chimică, procesele de transport și hidrodinamica.
În articol sînt prezentate două reactoare experimentale aplicate cu succes de autori la determinări de cinetică și anume un tub de curgere integral și un reactor cu circuit diferențial, acesta din urmă putînd funcționa și discontinuu. Sînt date schemele și caracteristicile reactoarelor.

Turek, F., Oertel, R. și Lange, R., Chem. Tech. (Berlin) **27**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 662—664.

Deducția reacțiilor în chimia organică cu ajutorul programului de simulare AHMOS. Programul de simulare AHMOS furnizează, pornind de la structurile inițiale alimentate, arbori de sinteză. Trecerea de la o structură la alta în interiorul arborilor de sinteză corespunde treptelor elementare ale reacțiilor monocentrice polare. Evaluarea reacțiilor se face cu ajutorul scalelor de electrofilie, nucleofilie, electrofugacitate și nucleofugacitate ale căror valori sînt corelate cu ajutorul unor funcții liniare. Programele de identificare a grupelor funcționale și cele de identificare și simulare a efectelor M și I se bazează pe principiul comenzii prin tabele, astfel încît extinderea lor continuă este posibilă fără a implica modificări esențiale în programare. Programul AHMOS permite reproducerea a peste 40 de reacții cunoscute, realizîndu-se pentru succesiunile derivate indici medii ai ordinii de importanță între 2,2 și 1,7.

Weise, A., Z. Chem. **15**, nr. 9, sept. 1975, p. 333—340.

Proiectarea reactoarelor de cataliză cu suportul de catalizator în formă de fagure. Se prezintă o serie de date privind utilizarea reactoarelor catalitice industriale, în care catalizatorii sînt depuși pe suporturi în formă de fagure. Pe baza datelor experimentale au fost deduse relațiile matematice care permit generalizarea acestor date, în vederea proiectării reactoarelor catalitice. Se dă drept exemplu o metodă de calcul pentru modelarea reacției de oxidare a oxidului de carbon pe un catalizator de MnO_2—Pd.

Votruba, J., Hlavcek, V., Skřivanek, J. și Sinkule, J., Chem. Prům., **25**, nr. 7, iul. 1975, p. 350—353.

Curgerea pulsată a lichidelor newtoniene. O largă cercetare teoretică și experimentală a fost atribuită mișcării laminare oscilatoare a lichidelor newtoniene, dar puțină atenție a fost dată curgerii laminare pulsate, în prezența unei curgeri de bază, deși aceasta din urmă prezintă importanță pentru scopuri practice.
În studiul efectuat a fost experimentată curgerea pulsată, în conducte, a lichidelor newtoniene în prezența unei curgeri de bază cu viteza de curgere nezero. S-a ținut seamă de o gamă largă de amplitudini și frecvențe de pulsații. A fost verificată aplicabilitatea unui model de stare qvasistaționară la un regim turbulent. Spre deosebire de părerile altor autori, s-a constatat că, în cazul regimurilor laminare și de tranziție, în prezența pulsației, factorul mediu de frecare este același ca cel la stare staționară.

Sicardi, S., Baldi, G. și Gianetto, A., Ing. Chim. Ital., **11**, nr. 9, sept. 1975, p. 127—130.

Studiul caracteristicilor turtelor filtrate sub presiune. Determinarea compresibilității turtei la presiune constantă. Folosind metodele analizei matematice, s-a cercetat operația de filtrare la presiune constantă, urmărindu-se eliminarea apei din turtă cu ajutorul unui aparat special — consolidometru. Procesul de filtrare, în condițiile cercetate, cuprinde două etape: filtrarea propriu-zisă și compactizarea turtei. Experiențele s-au efectuat cu suspensii de carbonat de calciu și caolin, la raporturi L/S variabile. Au fost determinate perioadele de tranziție dintre cele două etape, precum și condițiile practice optime de efectuare a procesului.

Mavrov, V., Dohnal, I. și Dossondil, M., Him. Ind.-Sofia **47**, nr. 8, aug. 1975, p. 342—346.

COROZIUNE

Probleme legate de coroziune în producția de uree. Se analizează cauzele fenomenelor intense de coroziune constatate într-o uzină pentru producția ureei, cu o capacitate de 600 t/zi. Uzina funcționează după procedeul „Stripping CO_2", reacția de sinteză avînd loc la presiunea de 140 atm și la temperaturi de 180—190°C. S-a constatat că principala cauză a avariilor o constituie rezistența insuficientă a acoperirilor de protecție anticorosivă. De asemenea, în vederea diminuării coroziunii, se impune alegerea unui flux tehnologic adecvat.

Choteborsky, Z., Hamouz, E., Vyklicky, M. și Brenner, O., Chem. Prům., **25**, nr. 7, iul. 1975, p. 360—363.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influența ionilor F^- asupra cineticii procesului de reducere electrochimică a cadmiului în prezența unor adaosuri moleculare. S-a cercetat variația activității de inhibitor a unor adaosuri moleculare organice (tributilfosfat, alcool polivinilic și benzoilpiperidină) în funcție de conținutul de fluor al băilor de cadmiere electrochimică pe bază de fluoroborați. Se dau rezultatele calculelor teoretice și datele experimentale privind concentrația ionilor F^- la diferite valori ale *p*H-ului soluției de electrolit. S-a stabilit că procesul de depunere electrolitică a ionilor de Cd^{2+} este puternic influențat de prezența ionilor F^- în soluție. Au fost stabilite rețetele unor electroliți optimi de cadmiere, conținînd adaosuri de substanțe molecular active.

Plahotnik, A. V., Loșkarev, I. M. și Filipieva, E. I., Ucr. Him. J., **41**, nr. 10, oct. 1975, p. 1027—1030.

Prepararea nichelului Raney și activitatea acestuia în procesul de reformare a metanului. Nichelul Raney obținut prin lesierea cu hidroxid de sodiu a fracției 1,68—2,00 mm din aliajele Raney reprezintă un catalizator deosebit de activ pentru procesul de reformare cu abur la 450—650°C. La viteze volumetrice ale amestecului metan — abur de 20 000 unități/unitatea de catalizator și timp, un raport de H_2O/CH_4 egal cu 5 și o temperatură de 650°C, echilibrul se atinge folosind 2 g de nichel. La temperaturi mai scăzute, în special la 450°C, rezultatele se abat considerabil de la echilibru. Dacă se folosește un amestec format din 1 g nichel Raney și 4 g aliaj Raney inert, echilibrul nu se atinge nici la 650°C. Este evident că nichelul Raney se oxidează în timpul perioadei de încălzire cînd reactorul este alimentat cu amestec de azot — abur. În momentul înlocuirii azotului prin metan se observă un anumit fel de activare, care se manifestă mai rapid și mai eficient la temperaturi mai ridicate, menținîndu-se apoi și la temperaturi mai scăzute. Cu cît durata încălzirii în curent de azot este mai mare cu atît crește gradul de activitate a nichelului Raney. Activitatea realizată la temperaturi mai ridicate se menține la același nivel timp de mai multe ore.
În cazul reluării unui proces întrerupt, nivelul activității scade, și anume, cu atît mai mult cu cît temperatura este mai scăzută.

Veijola, V., Harkonen, M., Kemia-Kemi **2**, nr. 9, 1975, p. 429—433.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Producerea concomitentă a clorului, sodei și a unui amestec de azotat de amoniu și de sodiu. Pe baza unor cercetări originale efectuate în decurs de șapte ani, se propune schema fluxului tehnologic industrial pentru un nou procedeu de producere concomitentă a clorului, sodei și a unui amestec de azotat de amoniu și de sodiu. Procedeul se caracterizează prin lipsa deșeurilor, toate produsele rezultate fiind valorificate. Drept materie primă principală se folosește NaCl, care este oxidată cu HNO_3 pînă la azotat de sodiu și clor. Din soluția de azotat de sodiu, care conține un exces

de acid azotic, se obţine, prin procedeul amoniacal, soda, iar din leşia-mamă rămasă după separarea prin filtrare a sodei — un amestec de azotat de amoniu şi de sodiu.

Pischinger, E., Bursa, S., Koneczny, H. şi Straszko, J., Przem. Chem., **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 593—594.

Oxigen şi azot din aer. Obţinerea unor gaze impure cu ajutorul sitelor moleculare pe bază de cocs. Pe lîngă tehnica separării la temperatură scăzută, aplicată industrial de peste jumătate de secol, s-a impus în ultimii ani o nouă tehnologie pentru separarea aerului în oxigen şi azot. Această tehnologie se efectuează la temperatura ambiantă şi se bazează pe folosirea unor site moleculare. În principiu s-au desprins două asemenea procedee, şi anume procesul care foloseşte site moleculare zeolitice şi procesul care foloseşte site moleculare pe bază de huilă. Acţiunea de separare a sitelor moleculare din cocs este cauzată de coeficienţii de difuziune diferiţi la azot şi oxigen la trecerea produselor spre centrele active. Cu ajutorul procedeului, descris pe larg în articol, se obţin gaze îmbogăţite cu oxigen, cu 45—80% vol. O_2, şi un gaz inert, cu pînă la 99% vol. N_2. Gazul inert este lipsit de umiditate şi, practic, de CO_2. Aerul care trebuie separat nu necesită o uscare prealabilă. Alte avantaje ale procedeului sînt flexibilitatea şi funcţionarea simplă a instalaţiei.

Knoblanch, K., Reichenberger, J. şi Jüntgen, H., Erdöl Kohle, **28**, nr. 9, sept. 1975, p. 426—429.

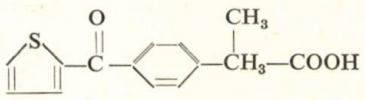
CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza glicolilor polioxibutenici. S-a realizat sinteza glicolilor polioxibutenici cu mase moleculare medii de 500, 1500 şi 2000, folosind metoda de lucru la presiune atmosferică. Drept materie primă s-a folosit oxidul de α-butenă, iar drept catalizatori s-au încercat următoarele substanţe: NaOH; KOH; Na; $SrCO_3$; $AlCl_3$. S-a cercetat influenţa temperaturii, a tipului şi a concentraţiei catalizatorului asupra desfăşurării procesului şi a calităţii produsului finit, stabilindu-se următoarele condiţii optime: catalizator NaOH, concentraţia catalizatorului în produsul finit 0,5%, temperatura 150°C.

Szafraniak, K., Myszkowski, J., Zielinski, A. şi Goc, W. Przem. Chem. **54**, nr. 8, aug. 1975, p. 458—461.

MEDICAMENTE

Sinteza acidului α-metil-4(2-tienilcarbonil) benzenacetic, suprafen şi a derivaţilor săi. Este descrisă sinteza unor compuşi cu structura generală Hct-x-Ar-$CH(CH_3)COOH$. Prezenţa heterociclurilor ca şi a grupei carbonil şi a altor substituenţi a deschis o cale largă de posibilităţi de sinteză pentru aceste produse. Sînt indicate trei asemenea metode de sinteză, cum şi produsele obţinute, cu caracteristicile lor. Dintre compuşii sintetizaţi, acidul α-metil-4(2-tienilcarbonil) benzenacetic,



suprafenul, s-a dovedit deosebit de activ faţă de „writhing" manifestîndu-se şi ca un puternic inhibitor al liosintezei prostaglantinei.

Van Rompay, J. F. H., Pattyn, W. J. şi Demoen, P. J. A. W., Arzneim — Forsch (Drug. Res) **52**, nr. 10, oct. 1975, p. 1495—1501.

Nitrozarea fenacetinei. Formarea N-nitrozo-2-nitro-4-etoxiacetanilidei ca produs nestabil al nitrozării în soluţie acidă, diluată cu apă. Fenacetina este un medicament analgezic, folosit fie ca atare, fie în combinaţie cu aspirina şi cafeina. La un consum îndelungat şi în doze mari are, însă, efecte carcinogene. Studiul întreprins a urmărit nitrozarea fenacetinei în mediu apos, în condiţii similare celor din stomac.

Din reacţia fenacetinei cu N_2O_4 în acid acetic glacial, la 10°C, rezultă N-nitrozo-2-nitro-4-etoxiacetanilida, produs stabil la temperatura de 30°C, dar nestabil la temperatura obişnuită. El nu a fost detectat în condiţii similare celor din stomac: 37°C, pH=1. Ca produs principal al reacţiei a fost identificat, însă, clorura de 2-nitro-4-etoxibenzendiazoniu. N-nitrozo-N-acilacrilamina suferă o transpoziţie 1,3 a grupei acetil ducînd la un trans — diazoester care se disociază apoi în sarea de diazoniu corespunzătoare. Prin cuplare cu 1-naftol rezultă un colorant de culoare roşie ceea ce a permis identificarea N-nitrozo-derivatului rezultat intermediar şi stabilirea vitezei lui de formare. Se conclude că formarea N-nitrozo-N-acilacrilaminei este influenţată mai mult de temperatură decît de aciditatea mediului. Faptul că randamentele în N-nitrozoderivat sînt mai mici decît cele aşteptate este explicat prin consumarea unei părţi din azotit pentru introducerea unei grupe nitrozo în ciclul aromatic, denitrozarea parţială a N-nitrozoderivatului, descompunerea unei părţi din sarea de diazoniu.

N—Nitrozoderivatul s-a dovedit a fi carcinogenul care adiţionează direct.

Eisenbrand, G. şi Preussmann, R., Arzneim — Forrsch. (Drug Res.), **25**, nr. 10, oct. 1975, p. 1472—1475.

INDUSTRIE ORGANICĂ.

O nouă cale de obţinere a metacrilatului de metili. Acesta se produce după procedeul cianhidrinei acetonei, dezvoltat de ICI în 1930. Procedeul prezintă, însă, două mari neajunsuri: folosirea, ca materie primă, a acidului cianhidric, produs extrem de toxic şi obţinerea ca produs secundar de reacţie a sulfatului acid de amoniu, în cantităţi mari a cărei recuperare este neeconomică. Ţinînd seama de importanţa metacrilatului de metil ca monomer, au fost cercetate alte procese care să înlăture neajunsurile procedeului cianhidrinei acetonei. Dintre acestea, cel mai adecvat este oxidarea cu aer a izobutenei la acid metacrilic (intermediar: metacroleina) şi esterificarea acidului cu metanol. Un rol însemnat în proces îl au catalizatorii de oxidare: pentru obţinerea metacroleinei şi pentru obţinerea metacrilatului de metil. Ambii catalizatori sînt pe bază de compuşi de molibden. Este dată descrierea procesului cu indicarea aspectelor economice şi perspective.

Oda, Y., Gotoh, I., Uchida, K., Morimato, Z., Endoh, J. şi Ueno, T., Hydrocarbon, Processing **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 115—117.

Procedee de separare a hidrocarburilor aromatice C_8. Se prezintă tehnologiile utilizate pe plan mondial pentru separarea hidrocarburilor aromatice C_8, insistîndu-se asupra procedeelor de separare a izomerilor *m*- şi *p*-xilenului. Se descriu fluxurile tehnologice şi se dau schemele unor instalaţii bazate pe cristalizare fracţionată, extracţie (procedeul Nitsubischi), adsorbţie selectivă pe schimbători de ioni. Pe baza analizei economice se apreciază că procedeele de separare cele mai eficiente din punct de vedere economic sînt cele bazate pe adsorbţie.

Milewski, M. şi Berak, J., Przem. Chem., **54**, nr. 8, aug. 1975, p. 452—456.

Îndepărtarea TEL din hidrocarburi. Mulţi catalizatori folosiţi în industria petrolului sînt otrăviţi de compuşi de plumb volatili. Pentru a mări viaţa unui catalizator, concentraţia în alchil-plumb trebuie să fie limitată în domeniul a 1 p.p.m., la procesele care folosesc catalizatori fie de nichel, fie de cobalt şi în domeniul de p.p.b., la procesele care folosesc catalizatori de platină.

Pentru descompunerea tetraetil plumbului (TEL) şi absorbţia compuşilor cu plumb proveniţi de la descompunere s-a dovedit adecuat silicagelul, la temperatura de 200°C sau mai mult, cînd vitezele reacţiei sînt mari şi capacitatea de absorbţie este ridicată. La temperaturi mai scăzute, silicagelul este mai puţin activ, iar la temperaturi peste 350°C,

descompunerea tetraetilplumbului duce la depunerea de plumb împiedicînd progresiv transferul de căldură în instalaţia de absorbţie.
A fost dezvoltat un model cinetic care ţine seamă de aspectele esenţiale ale reacţiei de descompunere, la care viteza descreşte pe măsura acumulării plumbului pe adsorbant. Performanţa patului fix de silicagel este funcţie de timp, temperatură, presiune şi concentraţia interioară în plumb; ea este descrisă prin soluţiile unor ecuaţii diferenţiale.
Calcule economice au dovedit că cheltuielile produse de instalaţia de îndepărtarea tetraetilplumbului sînt minore în comparaţie cu costul materiei prime.

Johnson, M. M. şi Nowack, G. P., Hydrocarbon Processing, **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 119—122.

Utilizarea rafinatului obţinut după extracţia hidrocarburilor aromatice drept materie primă pentru piroliză. S-au cercetat posibilităţile de valorificare prin piroliză a rafinatului obţinut după extracţia hidrocarburilor aromatice din benzină reformată. În condiţii de piroliză optime (700—800°C, la un timp de reacţie de 0,3—1,s) se obţin din rafinat 32,8% grav. etilenă, 16,2% grav. propenă şi 5,5% grav. butadienă. Hidrocarburile aromatice C_6—C_8, conţinute în produsele lichide ale pirolizei, reprezintă 10,8% grav. faţă de rafinatul iniţial. Se apreciază că rafinatele reziduale, rezultate după extracţia hidrocarburilor aromatice, reprezintă o materie primă posibilă pentru producerea pirolitică a olefinelor.

arecki, J., Przem. Chem. **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 587—588.

LACURI ŞI VOPSELE

Acţiunea şi principiile de realizare a filmelor de lăcuire temporare detaşabile. Lăcuirile detaşabile, folosite pentru protecţia temporară a suprafeţelor, trebuie să prezinte caracteristici bune de rezistenţă şi flexibilitate, dar o aderenţă controlată care să permită detaşarea lor fără a lăsa urme pe obiectul protejat. Diferenţa dintre aderenţa stratului de acoperire permanentă şi a stratului de acoperire temporară trebuie să fie de 1 M/mm^2.
Cele mai bune rezultate se obţin cu ajutorul diferitelor sisteme de copolimeri vinilici sau acrilici, aplicate din soluţie, emulsie sau în stare topită. Lăcuirile detaşabile servesc deseori şi drept mijloc de protecţie la coroziune în timpul transportului, scop în care se urmăresc realizarea unor straturi transparente. Un aspect deosebit de important îl constituie posibilitatea de reciclare integrală a lăcuirilor folosite.

Zoril, U., Adhâsion, nr. 9, sept. 1975, p. 236—239.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea concentraţiei agenţilor activi de suprafaţă cationici. Există diferite metode pentru determinarea agenţilor activi de suprafaţă cationici. În articol, se propune aplicarea unei metode cu metiloranj pentru determinarea acestor substanţe în domeniul de concentraţie 0,10 la 1,25 mg/l. Principiul metodei constă în complexarea substanţei cu metiloranj (în condiţii acide), extracţie cu cloroform, separarea fazelor apă — cloroform şi măsurători spectrofotometrice. Practic, proba de apă care trebuie analizată este tratată cu 50 ml cloroform şi un exces de metiloranj, în prezenţa unei soluţii-tampon de pH = 3. Metiloranjul reacţionează cu agentul activ de suprafaţă cationic formînd un complex solubil în cloroform. Separarea stratului de apă de stratul de cloroform se face pe cale gravimetrică. Intensitatea culorii galbene a stratului de cloroform este direct proporţională cu complexul format cu metiloranj, din care cauză intensitatea culorii poate fi măsurată pe cale spectrofotometrică. Curbele de absorbţie acoperă domeniul 300—500 nm; ele prezintă un maxim la 415 nm, cazul a 10 şi 50 μg agent activ de suprafaţă (clorură de cetildimetilbenzilamoniu).

Wang, L. K. şi Langley, D. F., Ing. Eng. Chem, Prod. Res. Dev. **14**, nr. 3, sept. 1975, p. 210—216.

Determinarea unor cantităţi mici de tiofen în benzen. Comunicare cu privire la încercări în cadrul conferinţei internaţionale a producătorilor de benzen. Necesitatea de a produce un benzen foarte pur, cel mult cu urme de sulf şi combinaţii cu sulf, pentru procese catalitice a impus punerea la punct a unor metode analitice adecuate. Ca urmare, metoda standard cunoscută din 1967 a fost modificată pentru a fi aplicată şi la conţinuturile cele mai mici de tiofen în benzen. Ea constă în agitarea unui amestec de soluţie de isatină în cloroform cu o soluţie apoasă de sulfat de fier (III) care conţine proba de benzen. Coloraţia formată este măsurată cu o fotocelulă şi comparată cu o soluţie etalon, cu conţinut cunoscut de tiofen. Sînt indicate condiţiile care trebuie respectate pentru a putea determina cantităţi de 1 p.p.m. şi mai puţin tiofen.
Încercările au fost efectuate în ciclul a nouă laboratoare din diferite ţări.

Gonderman, H., Erdöl Kohle, **28**, nr. 9, sept 1975, p. 428—429.

Determinarea fotocolorimetrică a zirconiului sub formă de complex cu *n*-nitrobenzoazopirocatehină după extracţie cu acid α-bromcapronic. S-a cercetat extracţia zirconiului cu o soluţie de acid α-bromcapronic în cloroform. S-a stabilit că gradul de extracţie depinde de modul de preparare al soluţiilor înainte de extracţie şi de concentraţia iniţială a zirconiului în acestea. Extracţia totală a zirconiului are loc la pH = 1,6—5,2. S-a determinat compoziţia complecşilor zirconiului cu *n*-nitrobenzoazopirocatehina în cloroform şi s-a stabilit că raportul molar între zirconiu şi reactiv este de 2:3. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică de dozare a zirconiului, bazată pe extracţie, urmată de fotocolorimetrare cu reactivii arătaţi mai sus.

Peatniţki, I. V. şi Simonenko, V. I., Ucr. Him. J., **41**, nr., 10 oct. 1975, p. 1090—1093.

O nouă metodă spectrală roentgenometrică fără etaloane pentru analiza soluţiilor. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrală roentgenometrică pentru dozarea cantitativă a elementelor în soluţii. Determinarea se bazează pe măsurarea fluorescenţei elementului dozat într-o probă oarbă, în soluţia analizată şi apoi în aceeaşi soluţie, diluată într-un anumit grad, urmată de rezolvarea a două ecuaţii în care se includ datele determinărilor.
Metoda este rapidă şi are o sensibilitate de ordinul a 10^{-1}—10^{-2}%, eroarea relativă fiind de circa 2,8%.

Gateva, P. H., Kostadinova, P. L., Panamski, I. M. ş Luţkaia, B. E., Him. Ind.-Sofia, **47**, nr. 8, aug. 1975, p. 346—349.

Determinarea potenţiometrică simultană la valori p*K* şi puncte de echivalenţă precise a două şi trei sisteme p*K*. În multisisteme p*K*, valorile p*K* individuale sînt independente între ele dacă sînt separate prin cel puţin 2,7 unităţi; există metode pentru evaluarea lor. Situaţia este însă alta cînd p*K*-urile sînt succesive.
Autorii au stabilit o ecuaţie care permite determinarea simultană şi precisă a valorilor p*K*, punctelor de echivalenţă şi purităţii protonice la determinarea potenţiometrică a unor acizi slabi di-şi tribazici. Parametri optici se stabilesc printr-o tehnică de computer bazată pe regresie neliniară. Metoda ţine seamă de prezenţa unui acid sau a unei baze tari, precum şi de schimbările de tărie ionică survenite în cursul titrării. Curbele experimentale pH-volum pot fi reproduse cu o eroare standard de maximum ± 0,003 unităţi pH.

Briggs, T. N. şi Stuehr, J. E., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 10, oct. 1975, p. 1916—1920.

APE REZIDUALE. POLUARE

Cărbunele activ la tratarea apelor reziduale. Cărbunele activ poate fi folosit cu succes la tratarea apelor reziduale de rafinării prin una din cele două metode: contact într-o coloană sau adăugare la sisteme de nămoluri activate.

Metodele prezintă aspecte economice pozitive în comparație cu alte metode de tratare a apelor reziduale de la rafinării. Cărbunele folosit în aceste două metode este fie granulat, fie sub formă de pulbere, funcție de tipul de tratament. Alegerea tipului de cărbune se bazează pe caracteristici fizice, ca: mărirea particulelor, suprafața și dimensiunea porilor. Alți factori decisivi mai sînt: densitatea cărbunelui și capacitatea de regenerare.
Sînt descrise testele pe scară pilot efectuate cu cărbune activat granulat și sub formă de pulbere, precum și cele obținute în patru instalații de rafinărie și petrochimice la sisteme de nămoluri activate tratate cu cărbune în pulbere.

De John, P. B. și Adams, A. D., Hydrocarbon Processing, **54**, nr. 10, oct. 1975, p. 104—111.

Controlul emisiilor de anhidridă ftalică. La oxidarea cu aer a naftalinei și *o*-xilenului pentru producerea anhidridei ftalice, au loc reacții secundare nedorite. Deși majoritatea produselor secundare la fabricarea anhidridei ftalice sînt anhidrida maleică, CO_2, apă, CO și acid benzoic, totuși au fost postulați și identificați 20 de compuși rezultați din reacția de oxidare.
Sursele importante de poluare, comune tuturor proceselor de fabricare a anhidridei ftalice sînt secția de reacție și secția de purificare. Sînt indicate caracteristicile gazelor reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice din *o*-xilen și din naftalină. Pe larg este discutată apoi evoluția sistemelor de control.

Moore, Ch. W., Hydrocarbon Processing, **54**, nr. 10,. oct.1975, p. 100—103.

Despre echilibrul în sistemele Hg—HPO_4^{2-}. Informațiile cu privire la echilibrele fosfaților metalici prezintă un deosebit interes legat atît de fenomenele de poluare, cît și de fenomenele geochimice.
Cercetări experimentale au condus la concluzia existenței a două combinații complexe în sistemul Hg (II) — HPO_4^{2-}. S-a constatat că fosfații mercurului bivalent sînt mai puțin solubili decît fosfații mercurului monovalent, ceea ce îi diferențiază față de halogenurile respective. Produsele de solubilitate și constantele de echilibru calculate de autori, pot fi folosite în calculul aproximativ al conținutului de mercur din apele reziduale.
Diagramele de distribuție pentru diferitele specii arată prezența $HgHPO_4$ într-un interval larg al valorilor *p*H.

Qvarfort, Dahlman, I., Chemica Scripta, **8**, nr. 3, 1975, p. 112—125.

DIVERSE

Problema clorurii de vinil. Îmbolnăvirile cu clorură de vinil sînt obiectul unei atenții deosebite. După recunoașterea riscurilor ivite la mînuirea acestui produs, au fost efectuate lucrări laborioase și costisitoare în toate domeniile care au tangență cu clorura de vinil.
În special s-a urmărit micșorarea conținutului rezidual de clorură de vinil în policlorură de vinil. O realizare a fost reducerea conținutului inițial de clorură de vinil în policlorură de vinil la < 400 p.p.m., ceea ce nu mai pericliteză sănătatea celor care prelucrează materialul plastic. Cu un rest de < 10 p.p.m. clorură de vinil în obiecte prelucrate se pot confecționa și ambalaje de alimente din policlorură de vinil, migrarea clorurii de vinil găsindu-se în cadrul valorilor admise de directive.

Huber, H., Chem. — Ing. — Tech., **47**, nr. 19, noiemb. 1975, p. 803—807.

Solubilitatea în diferite soluții a compușilor fluorului conținuți în produsele fosfatice furajere. Fosfații furajeri reprezintă săruri de calciu ale acidului metafosforic, care, în funcție de natura materiilor prime și de tehnologia aplicată, pot conține următorii compuși: $Ca(H_2PO_4)_2$; $Ca(H_2PO_4)_2.2\,H_2O$; $CaHPO_4$; $Ca(HPO_4).\,2\,H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2$ sau amestecuri ale acestora. Conținutul de fluor în produsele furajere obținute din apatite de Kola este de circa 0,2% F. Fluorul legat nu este solubil în apă distilată, dar se dizolvă cu ușurință în soluție 4% acid citric (98—100% F solubil). Pe baza rezultatelor obținute, se demonstrează necesitatea eliminării practic totale a compușilor fluorului în decursul procesului tehnologic de producere a furajelor fosfatice.

Franco, J. și Patel, N. K., Przem. Chem., **54**, nr. 8, aug. 1975, p. 462—464.

Utilizarea în scopuri practice a proprietăților polarizante ale electrodului Ag/AgCl. S-au cercetat, în diferite condiții de lucru, proprietățile polarizante ale electrodului Ag/AgCl. S-a observat că modul de preparare al electrodului și calitatea inițială a argintului exercită o influență considerabilă asupra valorii potențialului de echilibru, precum și asupra gradului de polarizare electrochimică. Cele mai bune rezultate se obțin folosind electrozi din pulberi presate. Păstrarea electrozilor Ag/AgCl în soluții de KCl influențează favorabil caracteristicile electrochimice ale acestora.

Gabor, V., Magy. Kem. Lapja, **30**, nr. 7, iul. 1975, p. 333—336.

Posibilități de realizare a îmbinărilor prin lipire cu adezivi în industria aeronautică. Tratamentul superficial al pieselor din aliaje de aluminiu, preliminar îmbinării prin lipire, sudare în puncte etc., constituie una din problemele fundamentale pentru industria aeronautică. Se tinde în același timp spre găsirea unei metode de tratament unitare prin conversie sau decapare, pentru toate tehnicile de îmbinare. Cercetătorii cehoslovaci au elaborat un nou procedeu de îmbinare a plăcilor din $AlCu_4Mg$/placate cu ajutorul foliilor adezive Epoxy 1005*x*, folosind soluțiile Synalod 80 și Synalod 88 și baia Decapant IV produse ale industriei cehoslovace. Remarcabil este faptul că scăderea în timp a valorilor de rezistență la impact, la tracțiune, forfecare și rezistență la solicitare de durată, după expunere la vapori de apă, aer umed și cald nu se înscrie pe o curbă ascendentă. Reușita aplicării tehnicii de lipire a aliajelor de aluminiu pretratate prin conversie depinde în cea mai mare măsură de natura adezivului folosit.

Peterka, J., Adhäsion, *19*, nr. 10, oct. 1975, p. 278—283.

Evaluarea timpului deschis la adezivi de topire. Timpul deschis, respectiv intervalul de timp între momentul aplicării stratului de adeziv pe un suport și momentul în care acest strat mai este capabil să adere la un al doilea suport, reprezintă în cazul adezivilor de lipire, o funcție complexă de natura adezivilor și suporturilor, ca și de condițiile de lucru, cum sînt grosimea stratului, viteza mașinii și temperatura echivalentă. Temperatura echivalentă este valoarea momentană a temperaturii rezultată din raportarea temperaturii de aplicare a adezivului și temperaturii suprafețelor la începutul și sfîrșitul operației. Pentru evaluarea timpului deschis au fost construite diagrame, aplicabile între limite extinse de temperaturi de aplicare și de temperaturi ale spațiului înconjurător.

Grebe, W. și Hofer, H., Adhäsion, *19*, nr. 10, art. 1975, p. 272—276.

Purificarea enzimelor prin afinitate. În articol este descrisă o metodă simplă de purificare a enzimelor, bazată pe utilizarea unor adsorbanți selectivi capabili să separe o anumită enzimă dintr-un amestec complex. Componentele neadsorbite sînt spălate, iar enzima astfel separată este apoi pusă în libertate prin tratare cu un agent eluant adecvat.
Ca exemplu este explicată, în lumina noilor încercări, purificarea ribonucleazelor din extracte de frunze de tutun, prin utilizarea unui sorbent ce conține guanoisin-2',3'-ciclofosfat. Enzimele legate pot fi deplasate cu clorură de potasiu. Pentru o mai mare specificitate, autorul recomandă însă o soluție diluată de monofosfat de guanosină.

Nishikawa, A. H., Chemtech, Innovator's Magazine, sept. 1975, p. 564—571.

recenzie

H. MEIER: Organic Semiconductors. Dark- and Photoconductivity of Organic Solids. **Semiconductori organici. Conducția în întuneric și fotoconductivitatea solidelor organice.** Ed. Chemie GmbH, Weinheim, 1974.

Lucrarea abordează atît pe plan teoretic, cît și aplicativ principalele aspecte ale procesului conducției electronice și al fotoconducției solidelor organice. De asemenea, se urmărește stabilirea corelației dintre structura chimică și conductivitatea electrică a semiconductoarelor organice.

Trebuie remarcat faptul că problematica abordată de H. Meier în această monografie trezește în rîndurile cercetătorilor un interes justificat, dat fiind că în ultimii ani s-au acumulat numeroase rezultate experimentale care întăresc o ipoteză mai veche, prin care se atribuie conducției electronice un rol important în funcționarea biologică a solidelor organice.

Realizarea unei asemenea monografii despre semiconductorii organici presupune o muncă deosebită din partea autorului și o confruntare permanentă cu dificultățile domeniului: avalanșa mare de lucrări apărute în ultimii ani, caracterul uneori puțin explicit al prezentării rezultatelor cercetărilor, stadiul relativ puțin evoluat al teoriei semiconducției în solidele organice, iată numai cîteva din dificultățile întîmpinate.

Se semnalează, în ultimii ani, apariția unui număr însemnat de lucrări similare. Astfel, în 1967, a apărut monografia lui Felix Gutmann și Lawrence Lyons („Organic semiconductors"), doi cercetători australieni, care reușesc să sistematizeze, să prelucreze și să interpreteze rezultatele cercetărilor cuprinse în cîteva mii de lucrări originale. Această carte poate fi considerată, pe bună dreptate, drept o primă monografie în domeniul semiconductorilor organici, care a epuizat practic problematica domeniului pînă în momentul apariției sale. Deși este foarte cuprinzătoare, ea nu are decît caracter de pionierat.

În 1968, J. E. Katon editează volumul „Organic Semiconducting Polimers", a cărui tematică este concentrată pe un număr relativ restrîns de probleme, punîndu-se accentul pe tratarea atît teoretică, cît și experimentală a procesului conducției electronice a solidelor organice macromoleculare. Un capitol special se referă la proprietățile semiconductoare ale biopolimerilor.

Se mai pot cita încă o serie de alte cărți apărute în editurile Nanka și Himia, care tratează unele aspecte particulare ale domeniului, de pildă: „Electroconductibilitatea și paramagnetismul polimerilor semiconductori", autori N. A. Bah, A. V. Vanicov, A. D. Grișina (1971), „Semiconductori organici macromoleculari", autori Ia. M. Pauschin, T. P. Vișneacova, A. F. Lumi, S. A. Nizova (1971), „Semiconductori organici" autori A. A. Dulov și A. A. Slikin (1970), „Semiconductori organici", redactor V. A. Karghin (1968) și „Semiconductori organici și biopolimeri" autori L. I. Boguslavschi și A. V. Vanicov (1968).

Monografia lui H. Meier prezintă o extindere de 660 de pagini și este însoțită de un număr de 2 579 de referințe bibliografice. Folosind un stil sobru, de o deosebită claritate, el reușește să sistematizeze într-o formă originală un număr remarcabil de probleme de bază ale fizicii semiconductorilor organici, pornind de la premisele clasice ale fizicii semiconductorilor de tipul germaniului și siliciului. Luînd în considerare interacțiunile intermoleculare slabe din solidele moleculare, care constituie o particularitate structurală de importanță majoră, care se manifestă prin valori scăzute ale mobilității purtătorilor de sarcină, autorul găsește căi teoretice originale de abordare a problemei, pentru depășirea greutăților inerente întîmpinate în tratarea teoretică a proprietăților semiconductorilor organici.

Structura lucrării pe cele patru secțiuni a permis autorului să cuprindă majoritatea problemelor de bază.

Prima parte cuprinde o serie de elemente fundamentale, privitoare la structura corpului solid, în general, și a celui organic, în special, în corelație cu fenomenul conducției electronice. Capitolele teoretice sînt consacrate proceselor de excitare electronică, de transfer de energie, de transport al sarcinilor electrice și de distribuție a electronilor și golurilor, definindu-se totodată fenomenul conducției de întuneric și al celei fotoelectrice, în izolatori și semiconductori. Îmbinarea aspectelor teoretice cu cele aplicative este o caracteristică esențială pentru modul de tratare a problematicii abordate. Partea I a lucrării se încheie cu o trecere în revistă a principalelor metode de investigare a fenomenului de fotoconducție și a conducției de întuneric. În partea a II-a, autorul încearcă să stabilească corelația între conductivitatea electrică și structura chimică a solidelor organice. În acest scop el folosește clasificarea clasică a semiconductorilor organici în: monomeri, complecși cu transfer de sarcină și polimeri.

O contribuție meritorie a autorului se remarcă în partea a III-a a cărții cînd se discută mecanismele conducției în întuneric și ale fotoconducției în solidele organice, precum și influența unor factori externi asupra acestor procese.

Se apreciază că modelul „bandă" permite interpretarea optimă a rezultatelor experimentale. Luînd în considerare structura internă a solidului molecular, se explică existența benzilor de energie înguste, în care electronii și golurile pot migra. Datele experimentale atestă aplicabilitatea statisticii Fermi și în cazul solidelor organice.

Se subliniază faptul că cunoașterea cît mai exactă a mecanismelor de generare, migrare și recombinare a purtătorilor de sarcină permite soluționarea unor elemente încă prea puțin clarificate, ca, de exemplu: mobilitatea relativ scăzută a purtătorilor în sistemele cu benzi energetice înguste; eliminarea defectelor de structură a solidului molecular, care exercită o influență hotărîtoare asupra procesului conducției electronice etc.

Ultima parte a cărții este consacrată unor eventuale aplicații ale semiconductorilor organici. Se poate spune că în prezent o asemenea posibilitate se întrezărește, și de aceea o discuție a perspectivelor de utilizare a semiconductorilor organici în diferite domenii ale tehnicii moderne este foarte utilă. Într-unul din capitolele ultimei părți se face o sinteză a datelor literaturii privitoare la relațiile existente între procesele biologice și conductivitatea electronică a sistemelor analizate.

Pe tot parcursul lucrării se constată o grijă permanentă pentru o expunere accesibilă a fenomenelor, apelîndu-se în limite necesare și la instrumentul matematic.

În concluzie, apreciem că monografia „Organic Semiconductors" de H. Meier reprezintă o contribuție valoroasă la fundamentarea teoretică a fenomenelor privitoare la procesele conducției electronice de întuneric și ale fotoconducției în solidele organice. Totodată, lucrarea are un înalt nivel științific, ceea ce probează rodul unei munci susținute, bazată pe consultarea unei vaste literaturi de specialitate. Această monografie va rămîne mult timp o carte de bază a chimiștilor, fizicienilor, biologilor și biochimiștilor care efectuează investigații în domeniul interdisciplinar al fizicii solidului organic.

SVETLANA DUMITRESCU
VALENTIN RÂPĂ

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ **PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ**
Calea Plevnei 139 ✦ telefon 49.22.60 ✦ CP 2010 ✦ București, SectorulVII

Editor și administrator: I.P.A.C.—București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM. Serviciul export—import presă, Calea Griviței nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, București. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

tibco '76

TÎRGUL INTERNAȚIONAL DE PRIMĂVARĂ PENTRU BUNURI DE CONSUM
BUCUREȘTI * ROMÂNIA 8–15 MAI 1976

INDUSTRIA CHIMICĂ ROMÂNEASCĂ EXPUNE PRIN ÎNTREPRINDERILE SPECIALIZATE DE COMERȚ EXTERIOR „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" ȘI „PETROLEXPORT" O GAMĂ LARGĂ DE PRODUSE:

- COLORANȚI
- LACURI ȘI VOPSELE
- COSMETICE
- SĂPUNURI ȘI DETERGENȚI
- MEDICAMENTE
- FIRE ȘI FIBRE SINTETICE
- ANVELOPE
- ARTICOLE PRELUCRATE DIN MASE PLASTICE ȘI CAUCIUC
- ULEIURI SPECIALE PENTRU PRODUSE COSMETICE ȘI MEDICINALE
- PARAFINĂ ȘI CEREZINĂ

BUNURILE DE CONSUM REALIZATE DE CHIMIA ROMÂNEASCĂ SÎNT EXPORTATE ÎN PESTE 60 DE ȚĂRI DIN LUME

THE ROMANIAN CHEMICALS INDUSTRY EXHIBITS THROUGH THE SPECIALIZED FOREIGN TRADE COMPANIES „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" AND „PETROLEXPORT" A WIDE RANGE OF PRODUCTS:

- DYESTUFFS
- PAINTS AND VARNISHES
- COSMETICS
- SOAPS AND DETERGENTS
- MEDICINAL DRUGS
- SYNTHETIC FIBRES AND YARNS
- TYRES
- PLASTICS AND RUBBER MOULDINGS
- SPECIAL OILS FOR COSMETIC AND MEDICINAL PRODUCTS
- PARAFFIN AND CERESINE

THE CONSUMER GOODS PRODUCED BY THE ROMANIAN CHEMISTRY ARE EXPORTED TO UPWARDS OF 60 COUNTRIES THROUGHOUT THE WORLD

INTERNATIONAL SPRING FAIR FOR CONSUMER GOODS
BUCHAREST * ROMANIA 8–15 MAY 1976

CENTRAL CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE

IPROCHIM

TECHNOLOGICAL DESIGN ENTERPRISE FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

Complex designs for the most advanced technologies to meet the demand of the chemical industry in Romania and the world over

CHLORINATED ORGANIC PRODUCTS

★

INSECTICIDES
FUNGICIDES

★

ORGANIC PHOSPHORUS PRODUCTS

PLANT FOR THE CONDITIONING OF PHARMACEUTICALS

★

PHARMACEUTICALS FOR HUMAN AND VETERINARY USES

- Tuberculostatics
- Antipyretics
- Antibiotics
- Sulphonamides
- Vitamins
- Biological stimulatives

COSMETIC PRODUCTS

POLYAMIDE FIBRES AND YARNS
THREAD FOR CORD FABRICS
TEXTURED POLYAMIDE THREAD FOR CARPETS
POLYACRY-LONITRILE YARNS
POLYESTER FIBRES AND YARNS
POLYPROPYLENE FIBRES
CELLULOSE FIBRES AND YARNS

★

POLYESTER SHEET
CELLOPHANE
CAPROLACTAM

PAINTS
VARNISHES
DYES
INKS

★

SYNTHETIC RESINS

★

ADHESIVES

★

POLYESTERS
EPOXY PRODUCTS
POLYMERS FOR ARTIFICIAL LEATHER

iprochim

TYRES
TECHNICAL RUBBER GOODS
PROCESSED PLASTICS PRODUCTS

SEWAGE TREATMENT
GATHERING OF SULPHUR DIOXIDE FROM DILUTE GASES
GATHERING AND UTILIZATION OF FLUORINE CONTAINING GASES FROM THE FERTILIZER INDUSTRY
RESTRICTION OF NITROGEN OXIDES EMISSIONS FROM NITRIC ACID PLANTS

AMMONIACAL SODA
SODIUM SILICATE
BARIUM AND BORON SALTS
INORGANIC PIGMENTS
CALCIUM CARBIDE
SODIUM HYDROXIDE
CHLORINE
HYDROCHLORIC ACID
SULPHITES, SULPHATES
PHOSPHATES TECHNICAL GRADE
CALCIUM PHOSPHATE FODDER GRADE

AMMONIUM NITRATE
NITROCHALK
COMPLEX FERTILIZERS
DIAMMONIUM PHOSPHATE
GRANULATED SUPERPHOSPHATE
GRANULATED TREBLE SUPERPHOSPHATE
AMMONIA, NITRIC ACID
SULPHURIC ACID
PHOSPHORIC ACID
LIQUID SULPHUR DIOXIDE

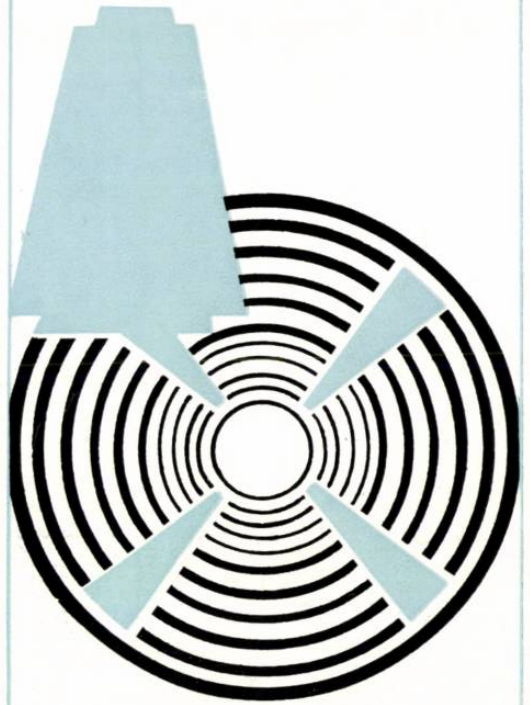
AMINES
DETERGENTS
ALCOHOLS
FATTY ACIDS
BONE GLUE AND GELATINE
AUXILIARIES FOR THE TEXTILE, LEATHER, AND RUBBER INDUSTRIES
FURFURAL
INTERMEDIATE PRODUCTS
ANTIOXIDIZING AGENTS

BUCHAREST—ROMANIA
32, Republicii Bvd.
Telephone: 13 70 80; 16 05 10
Telex: 11 741

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST,
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION

OCCA'76

LONDON ★ 23—26 March 1976

ROMANIA IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL EXHIBITION

OCCA'76

THROUGH ITS

SPECIALIZED FOREIGN TRADE COMPANIES:

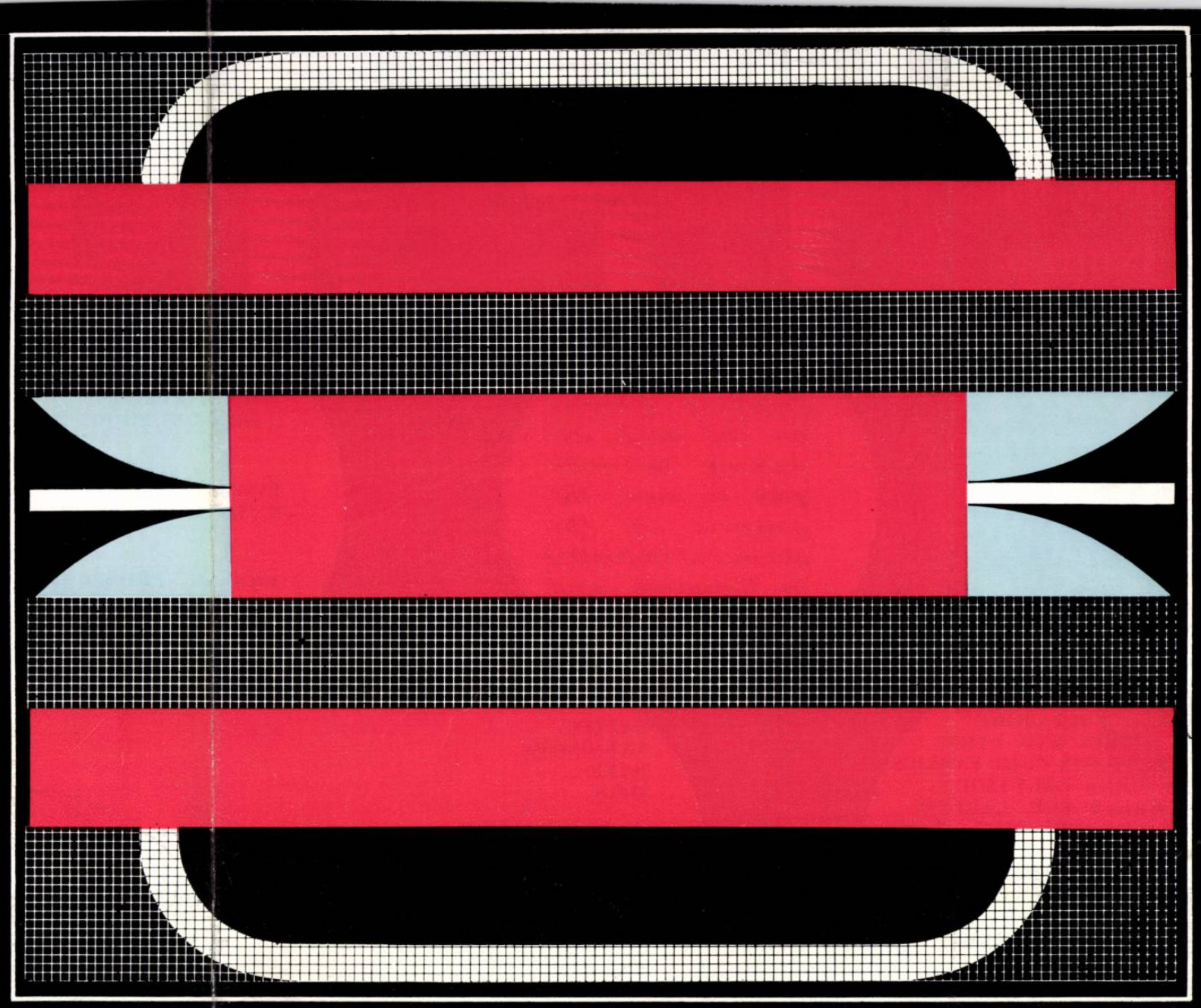
CHIMIMPORTEXPORT

ENAMELS, VARNISHES, PAINTS
ALKYD, EPOXY and POLYESTER RESINS
PHTHALIC and MALEIC ANHYDRIDE
INORGANIC PIGMENTS

DANUBIANA

AMINOPLASTICS, SOLVENTS
ARACET. ULTRAMARINE

We should feel greatly honoured to welcome you or your representatives at our Stand where we could have detailed talks about future trade relations.



DANUBIANA

Exports:

Tyres and tubes for passenger cars, agricultural machines, tractors and lorries: technical rubber articles, articles processed from plastics, P.V.C. granules, etc.
Synthetic fibres and yarns (polyacrylic, polyamidic, polyesteric, polypropylenic), caprolactam, adipic acid.
Chemical fertilizers (ammonium nitrate, urea, limestone, complex fertilizers), solvents (methanol, butanol), polyvinyl acetate, aniline oil, trisodium phosphate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, catalysts for the ammonia industry, etc.

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
202 A, Spl. Independenței, Telephone: 495060
Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ — R
P.O.B.: 3250, Cables: DANAZ — R

BUCHAREST ★ ROMANIA

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17.1%)

Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products

The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

Chlorosodium products,
intermediates and organic solvents,
alkylamines, synthetic fatty alcohols,
basic plastics (polystyrene,
polyethylene, P. V. C.),
synthetic rubber butadien—styrene type,
carbon black, pesticides,
Pharmaceutic substances,
original pharmaceutic specialities,
conditioned medicinal drugs, dyestuffs,
intermediates and organic pigments,
synthetic resins, lacquers,
paints,
primers, printing inks,
diluents, plasticizers,
chemical reagents,
soaps, detergents,
cosmetics and perfumery products.

CHIMIMPORTEXPORT

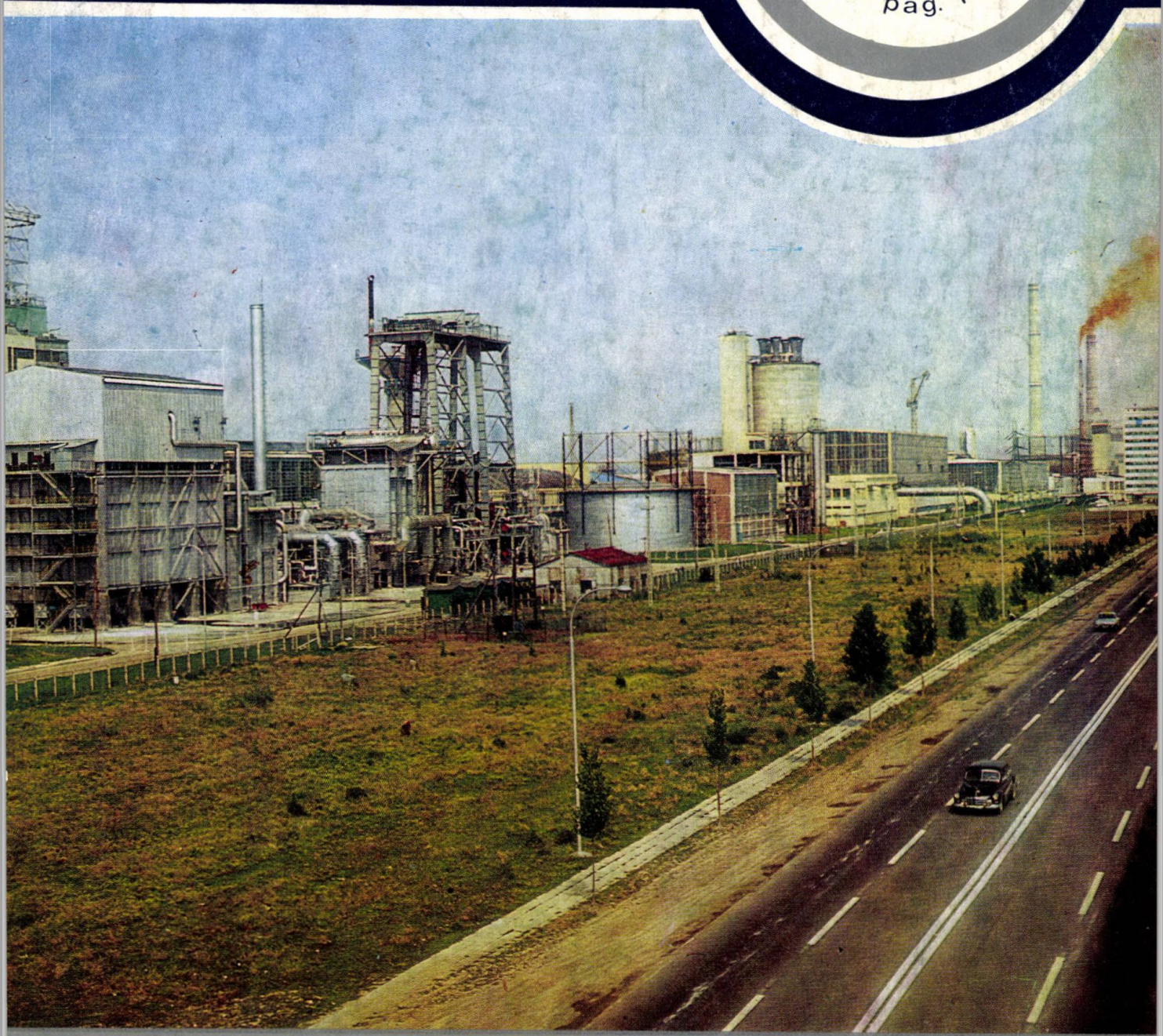
SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

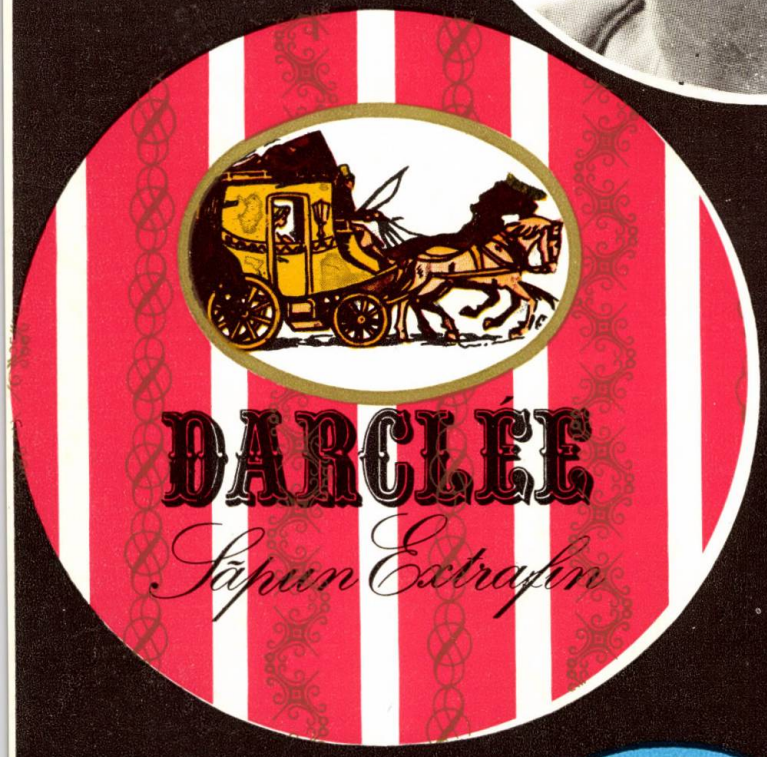
martie 1976
3
vol. 21 * pag. 189-276



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

Cosmetic toilet soaps

Soaps for beautiful women



blue danube

BLUE DANUBE
extra soap

THE TOILET SOAPS MADE FROM SUPERIOR RAW MATERIALS COMPETE WITH THE HIGHEST QUALITY SOAPS OF THE COUNTRIES SPECIALIZED IN.

COSMETIC TOILET SOAPS TESTED BY THE HIGH MEDICAL STAFF ARE COMPATIBLE WITH EPIDERMIS.

STELA

Producer: "STELA" SOAP WORKS — 54, Şos. Colentina; Telephone: 35 03 66
Telex: 11711 issbr; Bucharest — ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT BUCUREST

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185;
P.O.B.: 525; Bucharest — ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

martie 1976
3
vol. 27 * pag. 189-276

* * *

Vizita tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU la Institutul Central de Cercetări chimice

R. VÎLCEANU şi V. ELIU-CEAUŞESCU
Cinetica şi mecanismul hidrolizei bis-dimetilamino-clorofosfatului 191

M. IOVU şi GH. CÎMPEANU
Condensarea bis (clormetil) eterului cu clor-şi brom-fenoxizi de sodiu 195

P. POTOP, D. TURTOI şi E. PĂTRAŞCU
Contribuţii la obţinerea carbonatului de sodiu de calitate reactiv şi farmaceutic 198

L. ONICIU şi A. BANDI
Electrozi poroşi cu catalizator de nichel Raney 202

L. BADEA
Determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme tehnologice chimice complexe, prin programare dinamică. I 207

V. JUMANCA
Distilarea şi rectificarea amestecurilor prin vaporizări adiabate şi condensări succesive 210

G. C. SUCIU şi GH. DUMITRAŞCU
Utilizarea calculatoarelor numerice la proiectarea aparatelor de schimb de căldură 215

S. PORNEALĂ
Calculul termic al instalaţiilor termoenergetice 223

L. CORNEA, I. CRĂCIUN şi I. ANGHELACHE
Dozarea spectrofotometrică a oxizilor de azot din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă 228

B. TOMI şi C. MANOLIU
Determinarea Ag în zeoliţi artificiali prin spectrofotometrie de absorbţie atomică 231

GH. MORAIT şi GH. ZUCHI
Dozarea spectrofotometrică a ionului cupric folosind esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic. I. 233

I. A. MOLNAR şi C. PANTELI
Proprietăţile fizico-chimice ale acidului flavianic 236

V. V. COŞOFREŢ
Obţinerea şi valorificarea analitică a unor noi tipuri de electrozi ion-selectivi pentru Cu^{2+} şi Hg^{2+} 240

L. KEKEDY şi E. M. PIRĂU
Dozarea continuă a oxigenului cu senzori amperometrici 245

R. CIUPE, A. KOVATS şi M. GĂVAN
Determinarea mercurului din ape de suprafaţă şi reziduale prin cromatografie în fază gazoasă 251

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU, M. VATCU şi A. BUIUCA
Metodă de normare a muncii cu ajutorul corelaţiei multiple şi al calculatorului electronic, în procese aleatoare: descărcarea produselor petroliere din cisterne C.F.R. 253

Cronică
190
Perfecţionare profesională: Reactoare catalitice cu strat fix de catalizator
257
Noutăţi pe meridiane,
263
Din ţările socialiste,
179
Documentare,
270
Recenzii,
206, 275
Brevete,
194, 201, 222, 239, 244, 250, 256, 262

COPERTA: Combinatul chimic Craiova. Vedere parţială

CONTENTS

* * *

The Visit Paid by Comrade NICOLAE CEAUŞESCU to the Central Institute for Chemical Research

R. VÎLCEANU, V. ELIU-CEAUŞESCU

The Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of Bis-Dimethyl-Aminochloro-Phosphate 191

M. IOVU, GH. CÎMPEANU

The Condensation of Bis (Chloremethyl) Ether with Sodium Chlore- and Bromephenoxides 195

P. POTOP, D. TURTOI, E. PĂTRAŞCU

Obtention of Sodium Carbonate of Reagent and Pharmaceutical Quality 198

L. ONICIU, A. BANDI

Porous Electrodes with Ni Raney Catalyst 202

L. BADEA

The Determination of the Optimal Number of Stages of a Complex Flow Sheet by Dynamic Programming I. 207

V. JUMANCA

The Distillation and Rectification of the Mixtures by Adiabatic Vaporizations and Successive Condensations 210

G. C. SUCIU, GH. DUMITRAŞCU

The Utilization of Digital Computers in Designing Heat Exchangers 215

S. PORNEALĂ

The Thermic Calculus of Thermoenergetic Installations 223

L. CORNEA, I. CRĂCIUN, I. ANGHELACHE

The Spectrophotometric Determination of Nitrogen Oxides in Exhaust Gases of internal-combustion engines 228

B. TOMI, C. MANOLIU

Ag Determination in Artificial Zeolites by Atomic Absorption Spectrophotometry 231

GH. MORAIT, GH. ZUCHI

The Spectrophotometric Determination of Cupric Ion by Using the Monoethylic Esther of the α-Ethylamin-*o*-hydroxibenzylphosphonic Acid. I. 233

I. A. MOLNAR, C. PANTELI

Physical and Chemical Properties of Flavianic Acid 236

V. V. COŞOFREŢ

The Obtention and Analytical Turning to Account of Some New Ion-Selective Electrodes for Cu^{2+} - and Hg^{2+} 240

L. KEKEDY, E. M. PIRĂU

The Continuous Determination of Oxigen with Amperometric Senzors 245

R. CIUPE, A. KOVATS, M. GĂVAN

Mercury Determination in Surface and Residual Waters by Gaseous- Phase Chromatography 251

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU, M. VATCU, A. BUIUCA

A Method of Norm Setting by Means of the Multiple Correlation and the Electronic Computer in Aleatory Processes such as the Unloading of Oil Products from Tank-Wagons of the Romanian Railways. 253

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Визит товарища НИКОЛАЕ ЧАУШЕСКУ в Центральный Научно-Исследовательский Институт Химии

Р. ВЫЛЧАНУ, В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ

Кинетика и механизм гидролиза бис-диметиламинофосфата 191

М. ЙОВУ, Г. КЫМПЯНУ

Конденсация бис (хлорметил) эфира с хлор и бромфеноксидами натрия 195

П. ПОТОП, Д. ТУРТОЙ, Е. ПЭТРАШКУ

Получение высококачественного химически чистого и фармацевтического карбоната натрия 198

Л. ОНИЧУ, А. БАНДИ

Пористые электроды с катализатором никеле Реней 202

Л. БАДЯ

Определение оптимального числа стадий комплексной химико-технологической схемы при помощи динамического программирования. I 207

В. ЖУМАНКА

Дистилляция и ректификация смесей путем последовательных циклов адиабатического испарения и конденсации 210

Г. К. СУЧУ, Г. ДУМИТРАШКУ

Применение нумерических расчетных установок при проектировании теплообменной аппаратуры 215

С. ПОРНЯЛЭ

Тепловой расчет термоэнергетических установок 223

Л. КОРНЯ, И. КРЭЧУН, И. АНГЕЛАКЕ

Спектрофотометрическое определение окислов азота в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания 228

Б. ТОМИ, К. МАНОЛИУ

Определение серебра в искусственных зеолитах при помощи атомноабсорбционной спектрофотометрии 231

Г. МОРАИТ, Г. ЦУКИ

Спектрофотометрическое определение иона двухвалентной меди при помощи моноэтилэфира α-этиламино-*о*-гидроксибензфосфониевой кислоты. I 233

И. А. МОЛНАР, К. ПАНТЕЛИ

Физико-химические свойства флавиановой кислоты 236

В. В. КОШОФРЕЦ

Получение и аналитическое применение новых ионселективных електродов для Cu^{2+} и Hg^{2+} 240

Л. КЕКЕДИ, Е. М. ПИРЭУ

Непрерывное количественное определение кислорода при помощи амперометрического датчика 245

Р. ЧУПЕ, А. КОВАЧ, М. ГЭВАН

Газохроматографическое определение ртути в поверхностных и сточных водах. 251

Г. И. БЭРБАТУ, В. ИОНЕСКУ, М. ВАТКУ, А. БУЮКА

Метод для нормирования труда путем многократной корреляции и ЭВМ при стохастических процессах: разгрузка нефтепродуктов из железнодорожных цистерн 253

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

* * *

Besuch des Genossen NICOLAE CEAUŞESCU im Zentralinstitut für Chemieforschung

R. VÎLCEANU, V. ELIU-CEAUŞESCU

Kinetik und Vorgang der Hydrolyse des bis-Dimethylaminochlorphosphats. 191

M. IOVU, GH. CÎMPEANU

Kondensierung des bis (Chlormethyl) Äthers mit Chlor- und Natriumbromphenoxyd. 195

P. POTOP, D. TURTOI, E. PĂTRAŞCU

Gewinnung des reaktiven und pharmazeutischen Natriumkarbonats von hochwertiger Qualität 198

L. ONICIU, A. BANDI

Poröse Elektroden mit Ni Raney Katalysator. 202

L. BADEA

Bestimmung der optimalen Stadienzahl eines komplexen chemischen technologischen Schemas durch dynamische Programmierung. I 207

V. JUMANCA

Destilierung und Rektifizierung der Gemische durch adiabatische Verdampfungen und sukzessive Kondensierungen 210

G. C. SUCIU, GH. DUMITRESCU

Anwendung nummerischer Rechner beim Entwurf der Wärmeaustauschapparate 215

S. PORNEALĂ

Thermische Berechnung der thermoenergetischen Ausrüstungen 223

L. CORNEA, I. CRĂCIUN, I. ANGHELACHE

Spektrophotometrische Bestimmung der Stickstoffoxyde in Abgasen der Verbrennungsmotoren 228

B. TOMI, C. MANOLIU

Bestimmung des Silbers in Kunstzeolithen durch atomaren Absorbtionsspektrophotometrie. 231

GH. MORAIT, GH. ZUCHI

Spektrophotometrische Bestimmung des kuprischen Ions mit Hilfe des monoäthylischen Esters und der α-Äthylamino-*o*-Hydroxybenzilphosphonsäure. I. 233

I. A. MOLNAR, C. PANTELI

Physikalisch-chemische Eigenschaften der Flavinsäure 236

V. V. COŞOFREŢ

Gewinnung und analytische Verwertung neuer Typen von Ionselektiven Elektroden für Cu^{2+} und Hg^{2+}. 240

L. KEKEDY, E. M. PIRĂU

Kontinuierliche Bestimmung des Sauerstoffs mit amperometrischen Sensoren 245

R. CIUPE, A. KOVATS, M. GĂVAN

Bestimmung des Quecksilbers in Gewässern und Abwässern durch Gaschromatographie. 251

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU, M. VATCU, A. BUIUCA

Verfahren der Arbeitsnormung mittels mehrfachen Korrelation und elektronischer Rechner in aleatorischen Prozessen: Entladung der Erdölprodukte aus Eisenbahnkesselwagen 253

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

La visite effectuée par le Camarade NICOLAE CEAUŞESCU a l'Institut Central de Recherches Chimiques

R. VÎLCEANU, V. ELIU-CEAUŞESCU

La cinétique et le mécanisme de l'hydrolyse du bis-diméthylaminochlorophospate 191

M. IOVU, GH. CÎMPEANU

La condensation du bis(chlorométhyl)éther avec des chlore-et bromephénoxydes de sodium 195

P. POTOP, D. TURTOI, E. PĂTRAŞCU

Obtention du carbonate de sodium de qualité réactive et pharmaceutique 198

L. ONICIU, A. BANDI

Electrodes poreux avec catalyseur de Ni Raney 202

L. BADEA

Détermination du nombre optimum de stades d'un schéma technologique chimique complexe par programmation dynamique 207

V. JUMANCA

La distillation et la rectification des mélanges par vaporisations adiabatiques et condensations successives 210

G. C. SUCIU, GH. DUMITRAŞCU

L'utilisation des calculatrices numériques à l'établissement des projets pour appareils d'échange de chaleur 215

S. PORNEALĂ

Le calcul thermique des installations thermoénergétiques 223

L. CORNEA, I. CĂĂCIUN, I. ANGHELACHE

Le dosage spectrophotométrique des oxydes d'azote des gaz d'échappement dans les moteurs à combustion interne 228

B. TOMI, C. MANOLIU

Détermination de l'Ag dans des zéolites artificiels par spectrophotométrie en absorption atomique 231

GH. MORAIT, GH. ZUCHI

Le dosage spectrophotométrique de l'ion cuprique à l'aide de l'esther monoéthylique de l'acide α-éthylamino-*o*-hydroxybenzylphosphonique. I 233

I. A. MOLNAR, C. PANTELI

Propriétés physico-chimiques de l'acide flavianique. 236

V. V. COŞOFREŢ

L'obtention et la valorisation analytique de certains nouveaux électrodes ion-sélectifs pour Cu^{2+} et Hg^{2+} 240

L. KEKEDY, E. M. PIRĂU

Le dosage continu de l'oxygène avec des senseurs ampérométriques 245

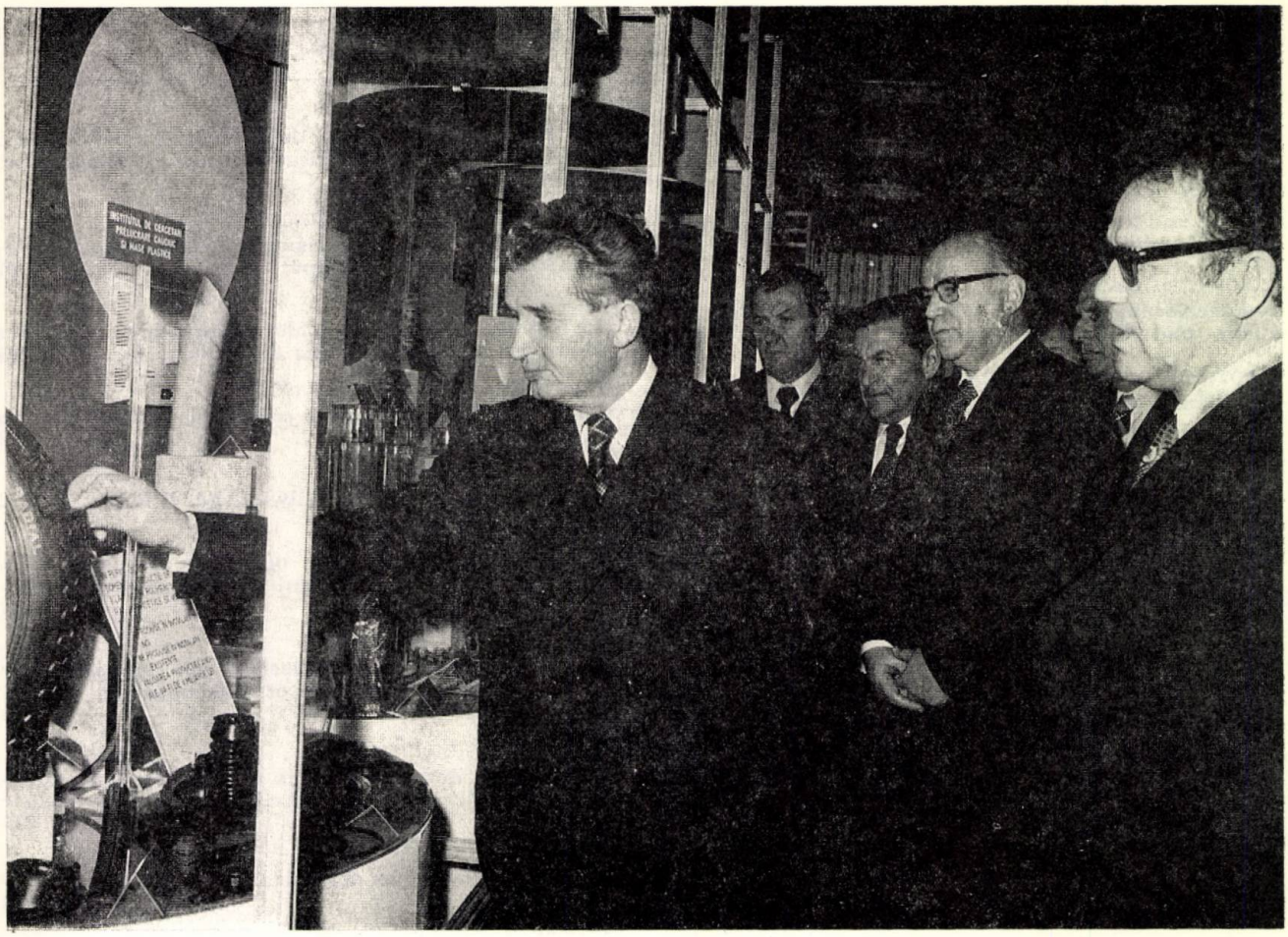
R. CIUPE, A. KOVATS, M. GĂVAN

La détermination du mercure dans les eaux de surface et résiduelles par chromatographie en phase gazeuse 251

GH. I. BĂRBATU, V. IONESCU, M. VATCU, A. BUIUCA

Méthode pour établir les normes de travail à l'aide de la corrélation multiple et du calculateur électronique dans les processus aléatoires, tels que le déchargement des produits pétroliers de wagons-citernes des voies ferrées roumaines 253

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010



VIZITA TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU LA INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

În ziua de 19 martie a.c. tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a făcut o vizită de lucru în mari unități de cercetare, proiectare și dezvoltare tehnologică din Capitală.

Primul moment al acestei noi întîlniri a secretarului general al partidului cu specialiștii din domeniul științei și tehnologiei a avut loc la Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — unitatea-pivot a Institutului central de cercetări chimice, institut distins cu titlul de Erou al Muncii Socialiste pentru ocuparea de șase ori consecutiv, în anii 1970—1975, a locului I în întrecerea socialistă dintre institutele de cercetări științifice, unitate căreia i s-a conferit de patru ori „Ordinul Muncii" clasa I și o dată Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I.

Condusă de academician doctor inginer Elena Ceaușescu, această prestigioasă instituție științifică și tehnologică coordonează întreaga activitate de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică a tuturor institutelor de profil din ramura chimiei, a institutelor departamentale, a catedrelor de chimie din învățămîntul superior, sectoarelor de cercetare și dezvoltare industrială, precum și a unor uzine chimice destinate producției de mic tonaj.

La sosirea în institut, tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost întîmpinat de Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, de cadre din conducerea ministerului și de membri ai biroului executiv ai institutului central.

Dialogul de lucru purtat la acest institut a avut ca subiect principal aportul științei și tehnologiei la înnoirea și modernizarea producției în întreaga ramură, la creșterea eficienței economice a industriei și a fost grăitor ilustrat de expoziția cuprinzătoare și semnificativă amenajată aici. În ambianța acestei expoziții, pornind de la produsele noi prezentate, secretarul general al partidului a fost informat asupra fructuoasei activități de cercetare și dezvoltare tehnologică, desfășurate în toate unitățile institutului

central, activitate ale cărei rezultate se vor concretiza într-o creștere substanțială a producției industriale în acest cincinal, ca urmare a introducerii unui însemnat număr de noi tehnologii elaborate într-o concepție proprie. Totodată, vor fi aplicate 490 de programe de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică ale institutului, vizînd realizarea, în instalațiile existente, a unor noi produse de natură să înlocuiască pe cele din import, precum și pentru perfecționarea proceselor tehnologice de fabricație. Toate acestea vor avea ca efect un spor de producție considerabil. În același timp, obiectivele de cercetare și dezvoltare tehnologică finalizate vor conduce la îmbogățirea nomenclatorului de produse cu peste 3100 de noi sortimente, ce vor contribui la importante reduceri ale efortului valutar al țării, atît în ramura chimiei, cît și în alte ramuri de bază ale economiei naționale.

Oprindu-se asupra unor probleme concrete cu care este confruntată activitatea din acest domeniu, secretarul general al partidului a atras atenția că cercetarea științifică și dezvoltarea tehnologică se consideră încheiate numai în momentul în care se trece la aplicarea lor pe scară industrială, la integrarea acestora în producție.

În fața machetelor unor viitoare complexe industriale s-a reliefat că programele de cercetare și proiectare actuale, fundamentate potrivit recomandărilor făcute de secretarul general al partidului cu prilejul precedentelor vizite în institut, al întîlnirilor cu oameni de știință, cercetători, proiectanți și alți specialiști din acest domeniu, au fost mai strîns corelate cu cerințele economiei naționale și resursele proprii. S-a subliniat cu satisfacție că cea mai mare parte din obiectivele industriei chimice care vor fi realizate în acest cincinal poartă amprenta gîndirii tehnice românești; numeroase alte instalații vor fi modernizate și reproiectate potrivit unor soluții tehnice și tehnologice originale.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de amplasarea viitoarelor obiective și a adus în discuție sarcina folosirii cu maximă eficiență a spațiilor productive, problemă ce trebuie să-și găsească rezolvarea încă din faza de proiectare, astfel încît să se reducă la strictul necesar suprafețele ocupate de construcțiile industriale.

Pe parcursul vizitei, secretarul general al partidului s-a interesat îndeaproape de stadiul activității de cercetare și dezvoltare tehnologică pentru asimilarea în producție, în cît mai scurt timp, a unor produse de bază și auxiliare de bună calitate, necesare industriei și agriculturii, care să le înlocuiască pe cele din import, relevînd că institutele, sectoarele de profil din învățămîntul superior și cele de concepție tehnologică din uzine mai dispun încă de importante rezerve nefolosite. În acest sens s-a făcut recomandarea de a fi atrase mai mult în această activitate, de mare importanță, și unitățile învățămîntului superior de specialitate.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, apreciind contribuția cercetării și proiectării din domeniul chimiei, experiența valoroasă a Institutului central de cercetări chimice, a indicat să se acorde o mai mare atenție valorificării superioare a resurselor naturale proprii pentru obținerea unor noi produse necesare economiei naționale.

S-a cerut de asemenea, specialiștilor din domeniul industriei chimice să-și intensifice contribuția la sporirea și diversificarea producției de îngrășăminte chimice, erbicide și pesticide necesare agriculturii; totodată, a fost reamintită necesitatea de a se realiza pentru mașinile agricole anvelope fără cameră de aer, care să răspundă mai bine condițiilor de lucru în acest sector.

Secretarul general al partidului, analizînd activitatea de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică pentru viitoarele obiective din chimie, a precizat că este necesar ca nu numai procesele tehnologice, ci și unele utilaje necesare să fie proiectate și realizate în uzine și ateliere din ramură.

Apreciind ca deosebit de importante rezultatele obținute de acest institut, modul de orientare a programelor de cercetare, faptul că ele contribuie la promovarea noului, la creșterea eficienței economice a întregii activități productive, secretarul general al partidului a subliniat, în cadrul analizei finale pe care a făcut-o împreună cu specialiștii de aici, sarcinile mari și răspunderile deosebite care revin în continuare acestei ramuri a științei și tehnologiei românești.

— Avem în față un cincinal hotărîtor, a subliniat tovarășul Nicolae Ceaușescu. Acum dispuneți de oameni valoroși, de mijloacele necesare. Trebuie să revedem graficul de intrare în producție a viitoarelor obiective și să facem totul pentru scurtarea termenelor de punere în funcțiune, pentru asimilarea cît mai rapidă a noilor produse și tehnologii. Chimia trebuie să facă în cincinal un pas important înainte atît în sfera cuprinderii, cît și a calității produselor, de la cercetarea fundamentală pînă la realizarea obiectivelor industriale.

A V-a Conferință de chimizare a agriculturii București, 1976.

În zilele de 23 și 24 ianuarie 1976, la sediul Academiei de Științe Agricole și Silvice din București, s-au desfășurat lucrările celei de-a V-a Conferințe de chimizare a agriculturii, avînd ca temă eficiența produselor chimice destinate agriculturii. Conferința a fost organizată de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, în colaborare cu Ministerul Agriculturii și al Industriei Alimentare și Ministerul Industriei Chimice. La lucrările conferinței au participat numeroși specialiști din unitățile de cercetare, proiectare și producție. Conferința s-a deschis sub președinția conf. dr. docent ing. Cr. Hera, din partea Academiei de Științe Agricole și Silvice.

La conferință au luat parte ing. Constantin Glăvan, adjunct al ministrului agriculturii și al industriei alimentare și ing. Justin Rogoz, adjunct al ministrului industriei chimice care au prezentat realizările obținute și sarcinile ce revin ministerelor respective pentru satisfacerea cu produse chimice a sectorului agricol. Prof. dr. doc. David Davidescu, membru corespondent al Academiei R.S.R., s-a referit la dezvoltarea în viitor a chimizării agriculturii.

Lucrările s-au desfășurat pe trei secții:

— secția pentru producerea și utilizarea îngrășămintelor;

— secția pentru producerea și utilizarea pesticidelor;

— secția pentru producerea și utilizarea substanțelor de uz veterinar.

În cadrul primei secții s-au prezentat 17 referate privind posibilitatea producerii de noi îngrășăminte minerale, menite să mărească eficiența economică a folosirii acestora în agricultură, și anume: îngrășăminte lichide simple, complexe și cu adaosuri de microelemente, îngrășăminte cu solubilitate lentă și controlată, și lărgirii sortimentului de îngrășăminte complexe atît pe bază de fosfați de amoniu, cît și pe bază de nitrofosfați.

În alte referate, specialiștii din agricultură au arătat, pe baza unor experiențe de lungă durată, eficiența utilizării îngrășămintelor la plantele de cîmp, în legumicultură, pomicultură și viticultură, cît și la plantele furajere.

De asemenea s-au mai prezentat: posibilitatea utilizării rezultatelor obținute din analizele de sol la aplicarea rațională a îngrășămintelor, modalități de sporire a potențialului agricol al unor soluri sărace — podzoluri, halde de steril, modificările în compoziția solurilor și rezultatele pozitive ale utilizării amoniacului anhidru. În referate de sinteză s-a căutat să se generalizeze relația dintre unii factori ecologici și folosirea îngrășămintelor.

Într-un alt referat s-au făcut cunoscute noile mașini realizate pentru transportul și aplicarea îngrășămintelor. S-a subliniat utilitatea unor programe de fertilizare, fundamentate științific pe baza datelor rezultate din analizele de sol și din experimentările de cîmp, pentru asigurarea unei eficiențe maxime a îngrășămintelor. De asemenea, s-a menționat necesitatea studierii efectelor folosirii îndelungate a îngrășămintelor asupra modificării însușirilor solului.

În secția pesticide, în 16 referate s-a arătat stadiul actual al producției celor trei clase principale de pesticide: insecticide, fungicide și erbicide și problemele care se pun în vederea dezvoltării în viitor a producției și utilizării acestora.

După precizarea unor sarcini privind organizarea producției în vederea lărgirii și îmbunătățirii calitative a sortimentului actual de pesticide s-au analizat și recomandat unele direcții ale cercetării, și anume:

— pentru insecticide, realizarea de noi tehnologii în vederea obținerii unor produse cunoscute și sintetizarea unor produse noi, cu eficacitate ridicată, selective și cu o toxicitate redusă, a unor înlocuitori pentru pesticidele organoclorurate, extinderea cercetărilor în domeniul insecticidelor din generația a treia — chemosterilizanți, atractanți, inhibitori de nutriție;

— pentru fungicide, cercetarea de noi înlocuitori ai sulfatului de cupru, a soluțiilor pentru combaterea formelor rezistente la fungicide sistemice, cercetarea combaterii bolilor foliare la cereale;

— pentru erbicide, extinderea metodelor de combatere a buruienilor la toate culturile, și a folosirii amestecurilor, creșterea selectivității.

În vederea reducerii poluării, s-a subliniat ca deosebit de utilă folosirea pesticidelor granulate. Menționîndu-se marea eficacitate a tratamentelor cu volum ultraredus de pesticide, s-a accentuat necesitatea găsirii unor noi formule de condiționare și a conceperii unei aparaturi de aplicare adecvate.

De asemenea, s-a menționat faptul că este necesar să se studieze posibilitatea obținerii de noi raticide cu toxicitate redusă pentru om și animalele cu sînge cald și să se dezvolte producția de regulatori de creștere.

Implicațiile utilizării pesticidelor pentru mediul înconjurător justifică cercetarea reziduurilor în produsele agroalimentare, în apă și în sol, iar efectele secundare pe care acestea le au asupra vegetației impun dezvoltarea ecologiei pesticidelor. În secția „producerea și folosirea substanțelor de uz veterinar", s-au prezentat 26 de referate, cele mai multe avînd ca obiect probleme privind nutriția și sănătatea.

Ca urmare a schimbului de păreri care a avus loc în cadrul acestei secții, s-au desprins unele recomandări privind producția unor aminoacizi sintetici ce se adaugă în premixuri, a unor conservanți pentru nutrețuri combinate, a unor enzime ieftine care să se adauge în nutrețuri, a vitaminelor stabilizate, a antibioticelor pentru terapeutică și pentru stimularea creșterii animalelor. Tot în scopul îmbunătățirii nutriției, s-a propus să se cerceteze eficiența utilizării drojdiei furajere din *n*-parafine, cît și a substanțelor azotate neproteice pentru alimentația rumegătoarelor.

În domeniul medicamentelor de uz veterinar, s-a propus ca forma de prezentare a acestora să se adapteze condițiilor industriale de creștere a animalelor și păsărilor, pentru administrare în apă potabilă, în nutrețuri combinate sau ca aerosoli.

Ținînd seamă de sarcinile importante ale sectorului zootehnic, s-au propus intensificarea cercetării și introducerii în producție a substanțelor de uz furajer și veterinar.

În ședința plenară, care a avut loc la închiderea conferinței, dr. doc. ing. Cr. Hera a prezentat concluziile și a făcut unele recomandări.

E. IONESCU

* * *

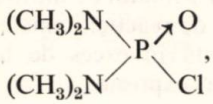
RADU VÎLCEANU
VICTOR ELIU-CEAUȘESCU

Cinetica și mecanismul hidrolizei bis-dimetilaminoclorofosfatului

D.C.547.241.632.95:66.062

The hydrolysis kinetics of the compound (I) has been followed by the thermometric technique. In order to elucidate some aspects of the reaction mechanism, there has been determined the influence of *p*H, temperature, ionic strength and especially the solvent effect on the reaction. The solvolysis of the compound in five solvents in mixture with water is correlated multilinearly ($\rho = 0.9963$) with the solvolysis constants Y Grünwald-Winstein and with the water concentration logarythm. The data obtained are interpreted in the sense of a bimolecular mechanism.

Clorofosfatul, cu formula:



(1)

este un intermediar important pentru diferiți compuși care au o aplicabilitate tehnică [1] și anume: prin substituirea clorului cu fenoli cloruraţi se obţin fungicide, prin esterificare cu cianalcooli se obţin ignifuganţi, iar prin substituire completă cu dimetilamină rezultă solventul dipolar aprotic HMPT.

Deși reactivitatea compusului în hidroliză a fost descrisă în literatură [2, 3, 4], nu toate detaliile de comportare sînt elucidate, iar mecanismul nu este bine conturat.

Tehnica de lucru

Determinările cinetice s-au efectuat prin tehnica termometrică [5]. Compusul (I) a fost obținut de autorii acestui studiu în laborator, după rețete consacrate [6]. Hidroliza s-a efectuat într-un reactor adiabatic. Adiabaticitatea s-a realizat prin scufundarea unui vas Dewar într-un termostat, la temperatura de lucru. Înaintarea reacției se urmărește prin măsurarea temperaturii cu un termometru Beckmann. S-a determinat comportarea dinamică a termometrului Beckmann, constanta de ordinul unu fiind de 0,115 s^{-1}, adică timpul de înjumătățire de 6 s. Acest răspuns permite neglijarea comportării dinamice a termometrului față de comportarea dinamică a reactorului, timpul de înjumătățire al reacțiilor urmărite fiind de peste 40 s. În literatură [5] se cere compensarea prin calcul a capacității calorice a reactorului, a căldurii rezultate prin agitare, a căldurii resorbite de termometru, de reactor, care perturbă sistemul adiabatic. Aceste influențe s-au menținut neglijabile prin alegerea volumului de reacție suficient de mare. Îndeplinirea condiției de adiabaticitate s-a verificat prin compararea constantelor de viteză obținute la două volume de reacție diferite, constatîndu-se egalitatea vitezelor în limita erorilor experimentale (2—3%). O dovadă a adiabaticității este coeficientul de corelație mare (în general în jur de 0,999), obținut prin liniarizarea temperaturilor citite cu ecuația de ordinul întîi:

$$\ln (x_F - x) = k_1 t \qquad (2)$$

unde:

x_F, x reprezintă temperaturile relative citite pe termometrul Beckmann în final, respectiv la momentul t, în secunde;

k_1 — constanta de viteză pseudomonomoleculară.

Concentrația inițială a compusului (1) s-a menținut între 0,01 și 0,025 moli/l, ceea ce a corespuns unei variații a temperaturii între 0,3 și 0,9°C, entalpia de reacție fiind de 36 kcal/mol.

Temperatura mediului de reacție s-a ajustat cu un încălzitor electric, așteptîndu-se o perioadă suficientă pentru omogenizarea temperaturii. Prelucrarea datelor s-a făcut grafic și pe calculator, cu un program-standard de regresie după ecuația (2). Ecuația exactă în cazul unei cinetici monomoleculare în condiții adiabatice este:

$$dx/dt = A.\ \exp\ (-\Delta E/R/(T_0 + x))\ (x_F - x) \qquad (3)$$

unde:

A este constanta de proporționalitate, factorul preexponențial Arrhenius;

ΔE — energia de activare după Arrhenius;

T_0 — temperatura absolută la gradația zero a termometrului Beckmann.

Se alege T_m, temperatura absolută la mijlocul intervalului de variație a temperaturii, și se redefinește variabila dependentă cu ajutorul formulei:

$$T_m + x' = T_o + x \qquad (4)$$

Dezvoltînd în serie Mac-Lourin exponentul, se obține:

$$\exp\ (-\Delta E/R/(T_0 + x)) = \exp\,(-\Delta E/RT_m/(1 + x'/T_m)) = \exp\,(-\Delta E/RT_m\ (1 - x'/T_m + x'^2/T_m^2 \ldots))$$

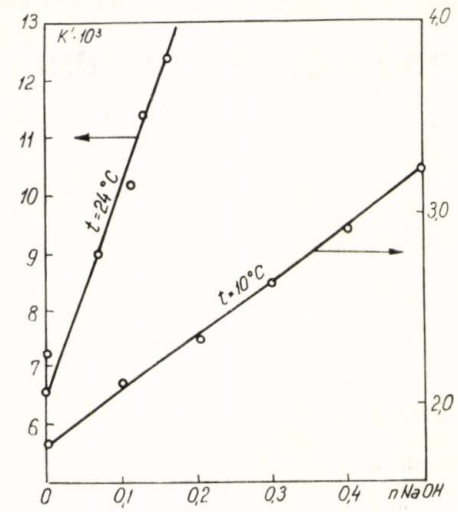


Fig. 1. Dependența constantei pseudomonomoleculare de concentrația de hidroxid de sodiu.

x' are domeniul de variație $-0,5$ pînă la $+0,5$, x'/T_m va fi de maximum 0,0016, iar pătratul este neglijabil:

$$\exp\ (-\Delta E/R/(T_o + x)) = \exp\ (-\Delta E/RT_m)\cdot\exp\ (+ \Delta E/RT_m \cdot x'/T_m)$$

Al doilea multiplicant se dezvoltă din nou în serie:

$$\exp\ (+\Delta E/RT_m \cdot x'/T_m) =$$

$$= 1 + \frac{\Delta E \cdot x'}{RT_m^2} + \left(\frac{\Delta E \cdot x'}{RT_m^2}\right)^2 \cdot 1/2 + \ldots$$

Evaluînd termenul de gradul întîi în ipoteza unei reacții cu $\Delta E = 20\,000$ cal, $T_m = 300°K$ și $x'_{m\,x} = 0,3$, ceea ce corespunde unui interval de măsurare de 0,6°C, în care se înscriu cele mai multe determinări efectuate, se obține pentru termenul de gradul întîi aproximativ 0,03, valoare neglijabilă. Rezultă următoarea ecuație aproximativă:

$$dx/dt = A \exp\ (-\Delta E/RT_m)\ (x_F - x) = k_1^{T_m}\ (x_F - x) \quad (5)$$

Reacțiile lente au constituit suprapuneri de drepte cu pante mici peste evoluția logaritmică a reacției, datorită introducerii în sistem a energiei prin agitare. În toate cazurile, reacțiile s-au urmărit timp de peste cinci perioade de înjumătățire, regresii bune obținîndu-se pentru primele trei pînă la patru perioade.

Influența parametrilor

Hidroliza compusului (1) decurge cu o viteză independentă de *p*H în domeniul 1—10. Curbele cinetice obținute prin efectuarea reacției în apă, fără alt adaos, în acid clorhidric 0,1N, în amestec-tampon acid acetic — acetat de sodiu (*p*H = 4,7), fosfat biacid — fosfat monoacid (*p*H = 6,8), borax (*p*H = 9,2) se suprapun perfect. De asemenea, nu s-a constatat un efect al tăriei ionice pînă la 0,2 moli/l azotat de potasiu, nici la un adaos de clorură de sodiu. În cercetările [3, 4] se comunică efectul nucleofililor puternici, ca azotiții, azidele și bazele puternice. În cazul concentrației mari a ionilor de hidroxid, s-a înregistrat o mărire a vitezei de reacție, constanta pseudomonomoleculară obținută în exces de hidroxid de sodiu avînd următoarea expresie:

$$k'\ 24°C = 0,0071 + 0,030\ (OH^-)$$
$$k'\ 10°C = 0,00180 + 0,00286\ (OH^-) \text{ după [3]} \quad (6)$$

S-au stabilit parametrii de activare, dintr-o serie de patru determinări efectuate într-un interval de 0,3°C. Folosind metoda grafică și formulele cunoscute [7] se obțin:

$$\Delta E^{\neq} = 17\,420 \text{ cal/mol}; \quad \Delta H^{\neq} = 14500 \text{ cal/mol};$$
$$\Delta S^{\neq} = -16,2 \text{ cal/mol·grd}$$

În acest studiu autorii s-au axat în mod special pe măsurarea efectului de solvent asupra hidrolizei. Tabelul 1 conține datele a 18 măsurători de viteză

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ASUPRA HIDROLIZEI COMPUSULUI (1) ÎN DIFERITE AMESTECURI APĂ — SOLVENȚI ORGANICI LA 28,5°C

Nr. crt.	$k_1 \cdot 10^3$ s^{-1}	Metodă de calcul, ρ	Solvent	Raport molar al apei, X	Raport molar al apei, libere X'	Constanta de solvoliză *, Y
1	9,80	grafic	apă	1,000	1,000	3,490
2	6,87	grafic	metanol+apă	0,957	0,957	3,294
3	4,15	grafic	metanol+apă	0,871	0,871	2,814
4	1,28	grafic	metanol+apă	0,605	0,605	1,340
5	7,31	0,99932	acetonă+apă	0,968	0,968	3,185
6	3,43	0,99921	acetonă+apă	0,935	0,935	2,805
7	0,82	0,99977	acetonă+apă	0,806	0,806	1,357
8	5,82	0,99768	dioxan+apă	0,977	0,977	3,240
9	3,06	0,99483	dioxan+apă	0,945	0,945	2,830
10	1,16	0,99947	dioxan+apă	0,826	0,826	1,310
11	9,16	grafic	acid acetic+apă	0,986	0,972	3,435
12	5,46	grafic	acid acetic+apă	0,966	0,932	3,192
13	2,81	grafic	acid acetic+apă	0,922	0,844	2,936
14	1,40	grafic	acid acetic+apă	0,826	0,652	2,630
15	0,915	grafic	acid acetic+apă	0,785	0,570	2,080
16	6,85	grafic	acid formic+apă	0,936	0,872	3,340
17	2,58	grafic	acid formic+apă	0,855	0,710	3,110
18	0,86	grafic	acid formic+apă	0,725	0,450	2,840

* Constantele de solvoliză Grünwald-Winstein au fost obținute prin interpolare din datele publicate în lucrarea [8]

Tabelul 2

VALORILE PANTELOR m DIN ECUAȚIA GRÜNWALD-WINSTEIN

Solvent	m
Metanol	0,390
Acetonă	0,512
Dioxan	0,230
Acid acetic	1,065
Acid formic	1,980

efectuate în amestecuri de metanol, acetonă, dioxan, acid acetic, acid formic, în diferite proporții, cu 0,6—1 (raport molar) apă. Prin reprezentarea dependenței log k_1 în funcție de Y se obțin curbe care se pot aproxima prin drepte (fig.2). Pantele acestor drepte, parametrul m din ecuația Grünwald-Winstein [7, 8] măsoară influența „ polarității " mediului asupra reactivității, sînt date în tabelul 2. Încercarea unei corelări unitare a reacției în toate amestecurile a dus la ecuația:

$$\lg k_1 = 0{,}422\ Y + \lg k_0 \qquad (7)$$
$$\rho = 0{,}8169$$
$$n = 18$$

Se verifică constatarea generală [7] că constantele de solvoliză Y corelează destul de bine vitezele de reacție într-un amestec binar, dar mai prost cînd se trece de la un solvent la altul.

S-a verificat ipoteza după care mecanismul fiind bimolecular, constantele măsurate sînt pseudomonomoleculare, cu ajutorul următoarei ecuații de corelare multiplă liniară:

$$\lg k_1 = m_0 + m_i \cdot Y + m_2 \lg X \qquad (8)$$

unde:

m_i reprezintă coeficienții de regresie;

k_1 — constantele de viteză pseudomonomoleculare determinate;

Y — constantele de solvoliză Grünwald-Winstein;

X — raportul molar al apei în amestecul de solvenți.

Prin calcul statistic [9] s-a obținut:

$$\lg k_1 = -3{,}026 + 0{,}249\ Y - 2{,}925 \lg X \qquad (9)$$
$$\rho = 0{,}9926$$
$$S = 0{,}187$$
$$n = 18$$

Pe baza observației că abaterea maximă a lui m de la valorile așteptate mici se observă la acidul acetic și formic, s-a propus un alt model în care s-a ținut cont de legarea puternică a apei de acizii organici (călduri de amestecare negative). Mărimile X' din tabelul 1 sînt

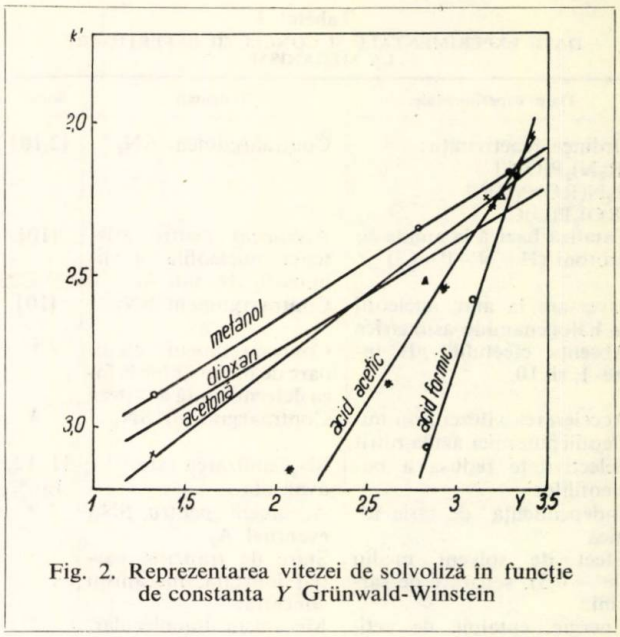


Fig. 2. Reprezentarea vitezei de solvoliză în funcție de constanta Y Grünwald-Winstein

raporturile molare ale apei obținute prin scăderea unui echivalent de apă pentru fiecare mol de acid prezent. Ecuația obținută este:

$$\lg k_1 = -3{,}158 + 0{,}300\ Y - 2{,}05 \lg X' \qquad (10)$$
$$\rho = 0{,}9963$$
$$s = 0{,}133$$
$$n = 18$$

Concluzii

Deși reacțiile de înlocuire a atomului de clor la fosfor au o importanță deosebită în sinteză, lipsește o reprezentare necontradictorie, exactă, a mecanismului. Pe baza analogiei cu alte reacții a halogenurilor organice, mai cunoscute, se propun următoarele mecanisme, redate schematic prin etapele hotărîtoare:

$SN_1(P)$ $\quad >P-Cl \rightleftharpoons >P^+ + Cl^-$

$>P^+ + H_2O \rightarrow >P-OH + H^+$

$SN_2(P)$ $\quad H_2O + >P-Cl \rightarrow \left[H_2O \ldots P \ldots Cl\right]^{\neq} \rightarrow H^+ +$

$+ HO-P<$

$H_2O + >P-Cl \rightleftharpoons >P(Cl)(OH_2) \longrightarrow$

A_21 $\quad >P(Cl)(OH) + H^+$

$>P(Cl)(OH_2) \rightleftharpoons >P-OH +$

A_22 $\quad >P-OH_2^+ + Cl^-$

$+ H^+ + Cl^-$

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE ŞI CONCLUZII REFERITOARE LA MECANISM

Date experimentale	Concluzii	Sursă
Ordinea reactivităţii: $(R_2N)_2P(O)Cl$ $R_2N(RO)P(O)Cl$ $(RO)_2P(O)Cl$	Contraargument SN_1	[2,10]
Cataliză bazică la amide cu protoni (H—N—P—Cl)	Argument pentru asistenţa nucleofilă a eliminării SN_2 sau A_2	[10]
Inversare la atac nucleofil la halogenamide asimetrice	Contraargument SN_1	[10]
Absenţa efectului *p*H între 1 şi 10	Contraargument: eliminare de proton pînă la faza determinantă de viteză	8,*
Accelerarea vitezei prin nucleofili puternici, azidă, nitrit	Contraargument SN_1	4
Selectivitate redusă a nucleofililor	SN_2, ionizarea este avansată	11, 12, 13 *
Independenţă de tărie ionică	Argument pentru SN_2, eventual A_2	3, *
Efect de solvent mediu ($m = 0,3$), separare de sarcini	Stare de tranziţie parţial ionizată, mecanism concertat	*
Energie, entalpie de activare medie, entropie de activare negativă	Mecanism bimolecular, parametrii influenţaţi prin solvatare [1]	*
Efect izotopic (D) slab	Neconcludent	10
Nu are loc schimb de O^{18}	Contraargument A_2 cu adiţie reversibilă	10
Cataliză $HgNO_3$	Îndepărtarea ionului de clorură în etapa determinantă de viteză	10
Efect de solvent corelabil cu concentraţia apei	Cinetică bimoleculară	*

Notă. Asteriscul se referă la concluziile la care au ajuns autorii acestui studiu.

Mecanismul asociativ (adiţie-eliminare) are două variante: A_21, cu pierderea unui proton, urmată de desfacerea legăturii P—Cl şi A_22, în care aceste procese se inversează. În tabelul 3 sînt reunite observaţiile experimentale şi concluziile bazate pe acestea, precum şi sursele din care provin.

Studiul hidrolizei altor halogenamide fosforice, ca, de exemplu, bis-aziridinilclorofosfatul, va constitui o preocupare în viitor.

Bibliografie

1. Purdela, D. şi Vîlceanu, R., Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui, Ed. Academiei R. S. R., 1965, p. 437.
2. Crunden, S. şi Hudson, R. F., J. Chem. Soc., 1962, p. 3591.
3. Traylor, P. S. şi Westheimer, F. H., J. Amer. Chem. Soc. 87, 1965, p. 553.
4. Samuel, D. şi Westheimer, F. H., Chem. Ind., 1959, p. 51.
5. Weisberger, A., Techniques of Organic Chemistry, VIII, partea 1, ed. II, John Wiley, New York, 1960, p. 544.
6. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XII/2, ed. IV, Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, p. 400.
7. Schwetlick, K., Kinetische Methoden zür Untersuchung von Reaktionsmechanismen, DVW, Berlin, 1971, p. 99, 158.
8. Fainberg, A. H. şi Winstein, S., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 2770.
9. Bennet, C. A. şi Franklin, N. I., Statistical Analysis in Chemistry and Chemical Industry, John Wiley, New York, 1954, p. 36, 245.
10. Kirby, A. J., şi Warren, S. G., The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier New York 1967, p. 316.
11. Crunden, S. şi Hudson, R. F., Chem. Ind. 1959, p. 748.
12. Lucken, E. A. C. şi Whitehead, G., J. Chem. Soc., 1961, p. 2 459.
13. Hudson, A. F. şi Keay, F., J. Chem. Soc., 1970, p. 1 859.

* * *

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI ALFA-CLOR-BETA-METOXIPROPIONIC

BREVET R.S.R. NR. 58013

Acidul alfa-clor — beta-metoxipropionic reprezintă un intermediar în sinteza cicloserinei (medicament antituberculos). Procedeul, propus pentru obţinerea lui, porneşte de la alfa, beta-diclorpropionitril, care este supus unei reacţii de metoxilare cu o soluţie metanolică de hidroxid de sodiu. În masa de reacţie se introduce apoi acid clorhidric concentrat şi se separă sărurile formate prin filtrare. Soluţia obţinută se supune distilării pentru separarea metanolului, urmată de hidroliza esterului metilic al acidului alfa-clor-beta-metoxipropionic cu acid clorhidric 20%.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că se obţine un randament superior celui cunoscut, iar produsul este suficient de pur pentru a nu mai fi necesară o purificare înainte de utilizare.

Dosar nr. 67.710
Data înregistrării: 19.07.1971
Data publicării: 24.12.1974
Autori:
Chim. Gheorghe Ciurdaru
Chim. Romeo Iosif Ştefan Chira
Chim. Marcela Voichiţa Fărcăşan
Chim. Viorica Deneş

Cl.int.: C.07 c 53/32
Cl.: 12 o, 15
C.Z.U.: 547
Titular:
Institutul de chimie—Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI SPUMOGEN PENTRU STINS INCENDII

BREVET R.S.R. NR. 58304

Se propune un procedeu pentru prepararea unui spumogen lichid utilizat la stingerea incendiilor. Acesta se obţine prin hidroliza substanţelor proteice animale în mediu bazic, respectiv prin hidroliza răzăturilor de piele tăbăcită cu crom, sau a penelor, cu o soluţie amoniacală 0,5%, la temperatura de 100—180°C. Stabilizarea hidrolizatului se efectuează cu săruri de fier.

Procedeul prezintă avantajul că se obţine un produs cu coeficientul de înfoiere de 9—10 şi stabilitatea spumei de 90—100%.

Dosar nr. 69500
Data înregistrării: 24.01.1972
Data publicării: 25.04.1974
Autori:
Dr. chim. Marcel Klang
Ing. Alexandru Ionescu
Ing. Victor Lencu
Chim. Emilia Mareş
Ing. Constantin Nichituş

Cl.int.: A 62 D 1/00
Cl.: 61 b, 2
Titular:
Întreprinderea chimică Mărăşeşti

MIRCEA IOVU
GHEORGHE CÎMPEANU

Condensarea bis(clormetil)eterului cu clor- şi brom-fenoxizi de sodiu

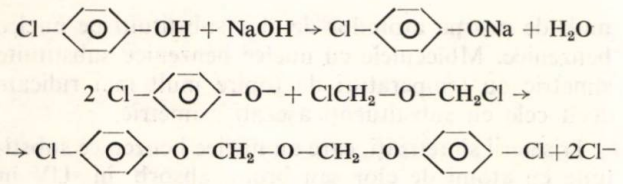
D.C. 547.563

In view of the good results obtained from the condensation of sodium phenoxides with dichloromethylated derivates due to the use of an easy method of obtaining anhydrous phenoxides by the azeotropic distillation of water resulting from the reaction of phenols with sodium hydroxide, there has also been attempted the condensation of sodiumalkyl and cycloalkylphenoxides with bis (chloromethyl) ether. The paper presents the condensation products of sodium halogen-phenoxides with bis (chloromethyl) ether, which are aliphatic-aromatic mixed tris-ethers of the general formula Ar-O-CH_2-O-CH_2-O-Ar in which the Ar nucleus is substituted with one or several chlorine or bromine atoms.

În studii anterioare s-a arătat posibilitatea de condensare a bis(clormetil)eterului cu fenoxizi, metil- şi dimetilfenoxizi de sodiu anhidrii, cu formarea de triseteri cu caracter mixt alifatic-aromatic, cu formula generală Ar—O—CH_2—O—CH_2—O—Ar [1], şi au fost prezentate rezultatele condensării ciclohexilfenoxizilor şi metil- sau clorciclohexilfenoxizilor de sodiu cu bis(clormetil)eter [2].

Pentru condensarea fenoxizilor alcalini cu bis(clormetil)eterul s-a folosit metoda aplicată la sinteza de biseteri prin condensarea fenoxizilor alcalini cu derivaţi diclormetilaţi [3]. Metoda descrisă pentru prima dată de către autori, constă în obţinerea fenoxizilor alcalini anhidri prin distilarea azeotropă a apei rezultate din reacţia fenolilor cu hidroxizii alcalini, sub formă de azeotrop ternar alcool-apă-benzen, şi condensarea fenoxizilor anhidri rezultaţi sub forma unei suspensii fine în alcool-benzen, cu derivatul clorometilat.

În acest articol sînt descrişi triseterii rezultaţi prin condensarea bis(clormetil)eterului cu 2- şi 4-monoclor- şi monobrom-fenol, cu 2,4-, 2,5- şi 2,6-diclorfenol, cu 2, 4, 5- şi 2, 4, 6-triclorfenol şi cu pentaclorfenol. Aceste reacţii se realizează prin atacul nucleofil al ionului halogen fenoxidic asupra bis(clormetil)eterului. De exemplu;



Partea experimentală

Sinteza bis(2-clorfenoximetil)eterului

Într-un balon de 50 ml, cu două gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent şi termometru, s-au introdus 2,571 g (1/50 moli) *o*-clorfenol, 0,800 g NaOH şi 30 ml amestec de alcool şi benzen în raportul 1:1 (în volume).

Amestecul de reacţie a fost încălzit la reflux pînă la completa reacţie a hidroxidului de sodiu cu clorfenolul. S-a schimbat atunci refrigerentul ascendent cu unul descendent şi s-au distilat 20 ml amestec azeotrop alcool-apă-benzen (t. f. 65°C).

La clorfenoxidul de sodiu anhidru aflat în balon sub forma unei suspensii fine în amestec de alcool şi benzen rămas nedistilat, s-au adăugat 0,866 g (1/100 moli) bis-clormetileter şi s-a încălzit 3 ore la reflux. După răcire la temperatura camerei, triseterul format a cristalizat. În produsul solid se găseşte, de asemenea, şi clorura de sodiu rezultată din reacţie. Amestecul de produse solide a fost separat de alcool şi benzen, conţinînd dizolvate eventualele materii prime nereacţionate şi produse intermediare, prin filtrare.

Precipitatul depus pe filtru se spală de mai multe ori cu apă, pînă la îndepărtarea totală a clorurii de sodiu, şi la urmă cu 1 ml alcool etilic, după care se usucă.

Din sinteză au rezultat 2,3 g *bis*(2-clorfenoximetil)-eter t.t. = 62—63°C. După două recristalizări de amestec de alcool şi benzen (în raport de 1:1 în volume), t.t. = 96,6—97°C.

Ceilalţi triseteri au fost sintetizaţi în condiţii similare. Bis(clormetil)eterul a fost obţinut din paraformaldehidă şi acid clorhidric uscat în prezenţă de acid sulfuric monohidrat [4].

Clorfenolii au fost produse comerciale.

Spectrele în IR au fost obţinute în pastile de KBr cu un aparat U.R.-20, Karl Zeiss Jena.

Spectrele în UV au fost obţinute în soluţie de ciclohexan cu un aparat C.F. — Optica Milano.

Tabelul 1

TRISETERI

Ar—O—CH_2—O—CH_2—O—Ar

Ar	Formula moleculară	C, % calculat / găsit	H, % calculat / găsit	Cl(Br),% calculat / găsit	t.t, °C	λ_{max} nm	ε_{max},	η, %
	$C_{14}H_{12}O_3Cl_2$	56,21 / 56,19	4,04 / 4,25	23,70 / 23,65	62—63	265 270,5 278	1600 2300 2100	89,49
	$C_{14}H_{12}O_3Cl_2$	56,21 / 56,49	4,04 / 4,02	23,70 / 23,62	51—52	264,5 272 279 286	1200 2000 2600 2300	77,82
	$C_{14}H_{10}O_3Cl_4$	45,69 / 46,02	2,74 / 3,02	38,53 / 38,67	66—67	276 283 292	2500 3400 3000	70,55
	$C_{14}H_{10}O_3Cl_4$	45,69 / 46,08	2,74 / 3,00	38,53 / 38,94	111—112	265 273 277 286	2000 3800 5400 5100	81,29
	$C_{14}H_{10}O_3Cl_4$	45,69 / 45,90	2,74 / 2,67	38,53 / 38,54	121—122	264 270 275 280	1200 1600 1500 1400	76,68
	$C_{14}H_8O_3Cl_6$	38,48 / 38,64	1,85 / 1,99	48,68 / 48,75	110—111	282 286 290 298	2850 3800 3700 3400	81,22
	$C_{14}H_8O_3Cl_6$	38,84 / 38,65	1,85 / 2,04	48,68 / 48,80	180,5—181,5	263 271 280 288	900 1300 1800 2000	83,75
	$C_{14}H_4O_3Cl_{10}$	29,25 / 29,31	0,70 / 0,69	61,67 / 61,60	226	264 272 278 287	1870 2850 3700 3250	86,45
	$C_{14}H_{12}O_3Br_2$	43,33 / 43,58	3,12 / 3,18	41,18 / 41,27	55—56	265 268 272 280	1100 2100 3150 3000	63,58
	$C_{14}H_{12}O_3Br_2$	43,33 / 43,51	3,12 / 3,23	41,18 / 41,30	66—67	265 272 278 286	1100 1800 2700 2100	66,47

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt trecute formulele celor 10 triseteri sintetizați, rezultatele analizei elementare, temperaturile de topire, valorile lungimilor de undă (din spectrele de UV) și ale coeficienților molari de extincție corespunzători, precum și randamentele.

Clorfenoxizii de sodiu reacționează cu *bis*(clormetil) eterul indiferent de numărul de atomi de clor din moleculă și de poziția lor pe nucleul aromatic, cu randamente apropiate.

Triseterii obținuți sînt solizi. Deși molecula triseterilor este mare, temperaturile lor de topire depind mult de poziția atomilor de clor substituiți pe nuclee benzenice. Moleculele cu nuclee benzenice substituite simetric au temperaturi de topire mult mai ridicate decît cele cu substituenți așezați asimetric.

Triseterii sintetizați, care au nuclee benzenice substituite cu atomi de clor sau brom, absorb în UV în regiunea 265—298 nm. Valorile lungimilor de undă sînt apropiate de acelea ale triseterilor sintetizați anterior [1, 2].

Din tabel se poate observa că maximele de absorbție ale *bis*(2,4-diclorfenoximetil)eterului și ale *bis*(2,4,5-triclorfenoximetil)eterului sînt puternic deplasate

către lungimi de undă mai mari, în comparație cu ale celorlalți triseteri cloruraţi.

Analiza spectrală în I.R. indică absorbții intense în regiunea în care absorb eterii alifatici și aromatici (1 235—930 cm^{-1}). Numărul benzilor este mai mare decît la biseterii micști alifatici-aromatici, întrucît în triseterii sintetizați se găsește atît legătura eterică alifatică —CH_2—O—CH_2—, cît și legătura eterică alifatică-aromatică —CH_2—O—Ar—. Majoritatea triseterilor prezentați în tabelul 1 au o bandă slabă de absorbție datorată ν_{sim} C—O—C (alifatic) la 940—925 cm^{-1}. La cei la care nucleul aromatic este substituit în pozițiile 2, 6 cu clor nu se mai distinge această bandă, întrucît ea este acoperită de banda foarte intensă și lată care apare la restul triseterilor la 990 cm^{-1}, iar la aceștia este deplasată la 960 și, respectiv, 950 cm^{-1}. Banda de la 990 cm^{-1} este cea mai intensă din spectru și se datorește, probabil, ν_{sim} C—O—C din funcția eter mixt; ea este întîlnită și la triseterii ce nu conțin halogeni, descriși anterior [1]. O altă bandă mai puțin intensă care se găsește la 1 070 cm^{-1} poate fi, de asemenea, atribuită unor frecvențe simetrice ale legăturilor C—O—C din eterii micști. De asemenea, triseterii sintetizați prezintă o bandă intensă, caracteristică, de absorbție la 1 235—1 225 cm^{-1}, datorată ν_{asim}, pentru legătura eterică mixtă alifatică-aromatică. Această bandă este de intensitate mai mică la bis(2, 4, 6-triclorfenoximetil) eter și dispare la bis(2,3,4,5, 6-pentaclorfenoximetil) eter (fig. 1).

În regiunea 1 185—1 110 cm^{-1}, în care are loc absorbția datorită frecvențelor asimetrice ale legăturilor C—O—C, în cazul triseterilor cloruraţi se găsesc trei vîrfuri ale căror lungimi de undă depind de numărul și de poziția atomilor de clor substituiți pe nucleele benzenice.

Concluzii

Halogenfenoxizii alcalini anhidri se pot obține prin aceiași metodă comodă descrisă anterior care constă în tratarea halogenfenolilor cu hidroxizi alcalini și distilarea azeotropă a apei rezultate din reacție.

Halogenfenoxizii alcalini, anhidri au reactivitate ridicată putînd da reacții de condensare cu compuși halogenați.

Condensarea halogenfenoxizilor de sodiu cu bis(clormetil)eter conduce la triseteri, care fac parte dintr-o clasă nouă de eteri, care cuprinde în moleculă funcțiunea eter mixt alifatic-aromatic și funcțiunea eter alifatic.

Structura noilor compuși este dovedită prin spectrometria în UV și în IR.

Existența halogenilor pe nucleele aromatice ca și posibilitatea scindării legăturilor eterice cu formarea de funcțiuni hidroxil fenolice fac ca noii compuși să prezinte interes pentru utilizarea ca antimicrobieni și antibacterieni.

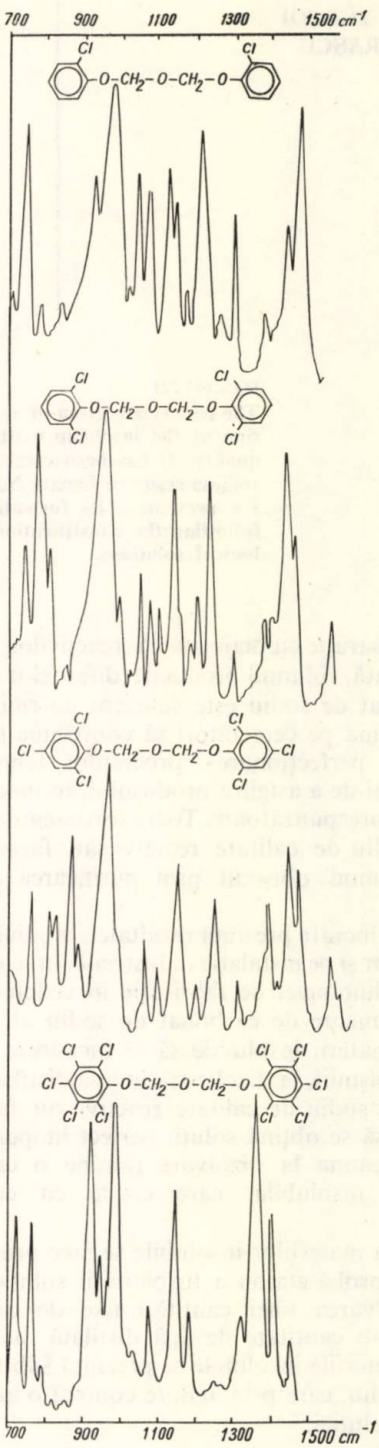


Fig. 1. Spectrele în IR ale bis (2-clorfenoximetil) eterului, bis (2,6-diclorfenoximetil)eterului, bis(2,4,6-triclorfenoximetil)eterului și bis(pentaclorfenoximetil)-eterului.

Bibliografie

1. Iovu, M. și Cîmpeanu, G. Rev. Roumaine Chim., *18*, 1973, 1973, p. 883.
2. Iovu, M. și Cîmpeanu G., Rev. Roumaine Chim., *19*, 1974, p. 881.
3. Iovu, M., Rev., Roumaine Chim., *16*, 1971, p. 1223.
4. Houben-Weyl., Metoden der Organischen Chemie, Georg Thieme-Verlag, 6/3. Stuttgart, 1958, p. 130.

PETRE POTOP
DUMITRU TURTOI
EMIL PĂTRAȘCU

Contribuții la obținerea carbonatului de sodiu de calitate reactiv și farmaceutic

D.C. 661.321

The results are given of a study carried out for identifying and preventing the formation of the insoluble matters in sodium carbonate of reactive and pharmaceutical quality. It has been established that the main component of these matters was the sodium sesquicarbonate Na_2CO_3. $NaHCO_3$. $2H_2O$ and a method has been suggested for preventing its formation by adding a quantity of technical quick lime which, following the caustification reaction, will produce sodium hydroxide in the technological solutions.

În comparație cu majoritatea reactivilor din fabricația curentă, volumul producției diferitelor sortimente de carbonat de sodiu este suficient de ridicat pentru a-i determina pe cercetători să contribuie la îmbunătățirea și perfecționarea procesului tehnologic de fabricație și de a asigura produsului, în mod constant, calitatea corespunzătoare. Toate sortimentele de carbonat de sodiu de calitate reactiv sau farmaceutic se obțin în mod obișnuit prin purificarea produsului tehnic [1].

Această lucrare prezintă rezultatele studiului efectuat în laborator și pe instalație industrială, în scopul perfecționării tehnologiei de fabricație în vederea realizării unor sortimente de carbonat de sodiu al căror conținut de materii insolubile să se încadreze în normă. În mod obișnuit, la dizolvarea în apă distilată a carbonatului de sodiu de calitate reactiv sau farmaceutic, ar trebui să se obțină soluții perfect limpezi. În realitate, totdeauna la dizolvare rămîne o cantitate de substanță insolubilă, care crește cu concentrația soluției.

Dozarea materiilor insolubile se face prin compararea cu o probă-etalon a turbidității soluției obținute prin dizolvarea unei cantități fixe de carbonat de sodiu într-o cantitate de apă distilată, fiartă și apoi răcită. Materiile insolubile se prezintă sub forma unui precipitat fin, care prin agitare conferă o anumită turbiditate soluției.

Tabelul 1

LIMITELE DE MATERII INSOLUBILE PENTRU DIFERITE SORTIMENTE DE CARBONAT DE SODIU, REACTIV ȘI FARMACEUTIC

Nr. crt.	Sortiment	Materii insolubile max. %
1	Decahidrat C.P.	0,002
2	Decahidrat P.A.	0,005
3	Decahidrat P.	—
4	Decahidrat farmaceutic	lipsă
5	Anhidru C.P.	0,005
6	Anhidru P.A.	0,01
7	Anhidru P.	—

Conținutul de substanțe insolubile din carbonatul de sodiu de calitate reactiv și farmaceutic este limitat de normele de fabricație. În tabelul 1 sînt prezentate aceste limite pentru diferite sortimente de carbonat de sodiu [2].

Obținerea sortimentelor de carbonat de sodiu care să se încadreze în mod constant în limitele de insolubile constituie o dificultate tehnologică. În practică, necunoscîndu-se modul de formare a materiilor insolubile, procesul tehnologic se conduce fără un sistem de control, iar șarjele obținute se analizează și, în funcție de rezultatele analizei, produsul se încadrează într-un sortiment sau altul. În ceea ce privește substanțele insolubile, din practica industrială se pot trage următoarele concluzii:

— pornindu-se de la aceeași materie primă, carbonatul de sodiu tehnic calcinat, în condițiile desfășurării unor procese tehnologice identice, folosindu-se aceeași aparatură și aceiași parametri tehnologici, se obțin șarje cu conținut foarte diferit de insolubile;

— presupunînd apariția materiilor insolubile ca efect al coroziunii aparaturii, schimbarea utilajelor tehnologice cu altele construite din materiale diferite nu a dat rezultate;

— la fabricarea carbonatului de sodiu anhidru, avînd ca intermediar carbonatul de sodiu decahidrat, contrar așteptărilor, materiile insolubile nu se concentrează prin eliminarea apei de cristalizare, ci scad cu mult sub limitele prevăzute de norme;

— s-a încercat ca unele șarje de carbonat de sodiu decahidrat cu un conținut depășit de materii insolubile să se dizolve în apă distilată, să se filtreze insolubilele, și soluția limpede obținută s-a concentrat, supunîndu-se din nou cristalizării. În produsul finit au apărut din nou substanțe insolubile.

În urma celor constatate s-a ajuns la concluzia că în compoziția materiilor insolubile din carbonatul de sodiu există o substanță care preexistă în materia primă — soda calcinată —, sau care se formează pe parcursul procesului tehnologic. Aceasta este solubilă la cald în soluția de carbonat de sodiu și se depune odată cu soda cristalizată.

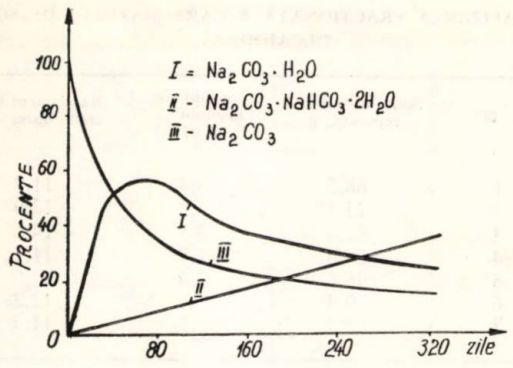


Fig. 1. Variaţia compoziţiei sodei calcinate în timpul depozitării sodei.

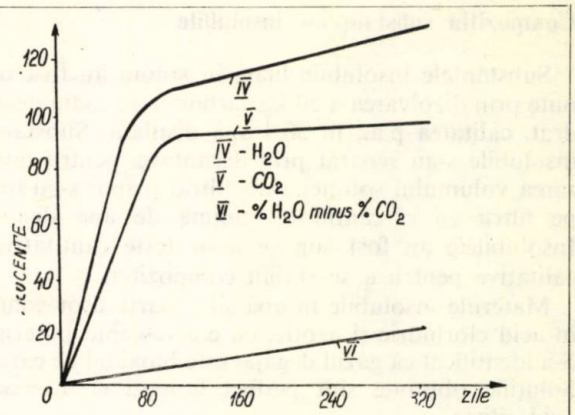


Fig. 2. Variaţia gradului de absorbţie al apei şi bioxidului de carbon în timpul depozitării sodei.

Pe baza datelor din literatură şi a observaţiilor din practica industrială, s-a presupus că materiile insolubile sînt constituite, în principal, din sescvicarbonat de sodiu $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$.

În tabelul 2 sînt prezentate compoziţiile fazei solide şi lichide în sistemul ternar $NaHCO_3$—Na_2CO_3—H_2O [3—5].

Tabelul 2

COMPOZIŢIA FAZEI LICHIDE ŞI SOLIDE ÎN SISTEMUL TERNAR Na_2CO_3—$NaHCO_3$—H_2O

Temperatură, °C	Faza lichidă compoziţie, %		Faza solidă compoziţie componenţi
	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	
0	6,45	0,0	$NaHCO_3$
	4,80	5,0	$NaHCO_3$
15	8,15	0,0	$NaHCO_3$
	4,15	13,5	$NaHCO_3 + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
20	8,7	0,0	$NaHCO_3$
	6,7	5,0	$NaHCO_3$
25	9,5	0,0	$NaHCO_3$
	7,15	5,0	$NaHCO_3$
	4,20	17,8	$NaHCO_3 +$ $+ NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2$
50	12,7	0,0	$NaHCO_3$
	6,0	5,0	$NaHCO_3$
	4,3	20,0	$NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O +$ $+ NaHCO_3$
75	16,1	0,0	$NaHCO_3$
	13,3	5,0	$NaHCO_3$
	9,03	17,0	$NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O +$ $+ NaHCO_3$

Se observă că toate componentele fazei solide prezintă o solubilitate mai mare, odată cu ridicarea temperaturii. Din această cauză, sescvicarbonatul de sodiu, fiind dizolvat în soluţia de carbonat de sodiu caldă, trece în filtrat şi apoi la cristalizare se depune o dată cu faza solidă.

Sescvicarbonatul de sodiu se formează la răcirea soluţiilor care conţin amestecuri de carbonat de sodiu şi bicarbonat de sodiu. Bicarbonatul de sodiu poate apărea în procesul tehnologic de purificare a sodei calcinate din trei surse:

a) calcinarea defectuoasă a sodei în procesul de fabricaţie duce în mod curent la obţinerea unor sortimente cu 1—3% bicarbonat de sodiu, iar uneori cu 5%. Soda insuficient calcinată are un conţinut mult mai mic de apă în comparaţie cu excesul stoechiometric de bioxid de carbon. La calcinare, apa şi amoniacul se elimină mai uşor în comparaţie cu descompunerea ultimelor fracţiuni de bicarbonat de sodiu;

b) carbonatarea soluţiilor de sodă pe parcursul purificării, cînd se depozitează în vase deschise sau se transvazează şi poate absorbi bioxid de carbon atmosferic;

c) carbonatarea sodei calcinate în timpul depozitării şi al transportului, care poate fi mai slabă sau mai înaintată, în funcţie de condiţiile şi de durata de depozitare. Soda calcinată absoarbe apa şi bioxidul de carbon din aer, absorbţia de apă făcîndu-se la început cu o viteză mai mare [3, 5].

În figura 1 este prezentată variaţia în timp a compoziţiei sodei calcinate în timpul depozitării. În perioada iniţială se absoarbe cu precădere apa, care formează un monohidrat $Na_2CO_3.H_2O$. Acesta trece în sescvicarbonat, pe măsură ce absoarbe apa şi bioxidu lde carbon. Conţinutul de sodă monohidrat atinge o valoare maximă. În continuare, scăzînd conţinutul de sodă calcinată, viteza de formare a monohidratului scade. Simultan are loc scăderea cantităţii totale de monohidrat care se consumă pentru formarea sescvicarbonatului.

Din figura 2 se observă variaţia vitezei de absorbţie a apei şi a bioxidului de carbon în timpul depozitării [3].

Considerîndu-se că formarea sescvicarbonatului de sodiu în soluţiile tehnologice de carbonat de sodiu şi înglobarea acestuia în produsul finit confirmă explicarea observaţiilor practice, şi că acestea sînt în deplină concordanţă cu datele din literatură, în partea experimentală s-a pus în evidenţă prezenţa, în materiile insolubile, a sescvicarbonatului de sodiu şi a altor substanţe, studiindu-se posibilitatea de îndepărtare şi de prevenire a acestuia pe parcursul procesului tehnologic.

Pentru înlăturarea lui din produsul finit, s-a considerat că prezenţa unei cantităţi determinate de hidroxid de sodiu în soluţiile tehnologice de carbonat de sodiu va duce la transformarea bicarbonatului în carbonat.

Compoziția substanțelor insolubile

Substanțele insolubile luate în studiu au fost obținute prin dizolvarea a 50 kg carbonat de sodiu decahidrat, calitatea p.a., în 50 l apă distilată. Substanțele insolubile s-au separat prin decantare, pentru micșorarea volumului soluției, s-au filtrat și apoi s-au spălat pe filtru cu o cantitate minimă de apă distilată. Insolubilele au fost supuse unor teste cantitative și calitative pentru a se stabili compoziția.

Materiile insolubile în apă sînt foarte ușor solubile în acid clorhidric și azotic, cu efervescență puternică. S-a identificat că gazul degajat este bioxidul de carbon. Soluțiile obținute sînt perfect limpezi și nu conțin acid silicic.

În continuare s-a decelat prezența ionilor de calciu și de magneziu în soluțiile obținute. Dozarea lor complexonometrică a arătat că materiile insolubile studiate au un conținut de 0,75% Mg^{2+} și 3,10% Ca^{2+}.

Prezența calciului și a magneziului se poate explica prin introducerea lor în proces odată cu soda calcinată sau apa de dizolvare și reținerea lor la cristalizare în faza solidă sub forma unor săruri duble de tipul: $Na_2CO_3 \cdot MeCO_3 \cdot 2H_2O$, în care Me = Ca, Mg [4].

În soluția azotică s-au identificat mari cantități de ioni de sodiu și urme de clor. Aceste rezultate confirmă prezența sescvicarbonatului de sodiu. Sărurile duble de tipul $Na_2CO_3 \cdot MeCO_3 \cdot 2H_2O$ care reprezintă circa 1/4 din totalul de insolubile nu sînt neglijabile, restul fiind sescvicarbonatul de sodiu.

Încercări experimentale de prevenire a formării sescvicarbonatului de sodiu în produsul finit

S-a încercat în condiții de laborator reproducerea procesului tehnologic de purificare a soluțiilor de sodă calcinată și apoi s-a studiat posibilitatea reducerii conținutului de bicarbonat de sodiu și a împiedicării formării lui pe parcursul procesului tehnologic. S-a adoptat următoarea tehnică generală de lucru, cu modificări de la caz la caz: cîte 200 g sodă calcinată, calitatea I s-a dizolvat prin agitare în 400 ml apă. Dizolvarea s-a realizat fără încălzire exterioară, temperatura soluției crescînd exclusiv pe seama căldurii de hidratare. S-a efectuat o serie de încercări de purificare a carbonatului de sodiu tehnic prin cristalizare, urmărindu-se în mod special conținutul de materii insolubile. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3, și din analiza acestora se constată că în condițiile adoptate în laborator toate probele au prezentat un conținut depășit de materii insolubile. Nu se observă nici o relație între cantitatea de insolubile

Tabelul 3

PURIFICAREA SOLUȚIILOR DE CARBONAT DE SODIU TEHNIC ȘI OBȚINEREA CARBONATULUI DE SODIU DECAHIDRAT

Nr. crt.	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ separată prin cristalizare, g	Conținut de insolubile, % × 10^{-2}	Gradul de separare a produsului cristalizat din soluție, %
1	511	2,1	90,3
2	495	1,8	87,4
3	515	1,6	90,9
4	482	2,5	85,1

Tabelul 4

CRISTALIZAREA FRACȚIONATĂ A CARBONATULUI DE SODIU DECAHIDRAT

Nr. crt.	Sodă cristalizată separată, g	Conținut de insolubile, % × 10^{-2}.	Randament de cristalizare, %
1	68,5	3,4	11,9
2	72,3	3,2	12,9
3	82,6	2,5	14,6
4	64,0	1,7	11,1
5	96,6	1,4	17,0
6	70,4	1,4	12,2
7	65,3	1,2	11,5

și randamentul de sodă cristalizată obținut, conținutul de insolubile variind de la șarjă la șarjă.

În continuare s-a studiat distribuția materiilor insolubile în cazul unei cristalizări fracționate. S-a lucrat în aceleași condiții ca mai sus, cu deosebirea că s-au cules fracțiuni de cristale după concentrări succesive.

Din tabelul 4 reiese că, prin cristalizare fracționată, există o distribuție mai accentuată a materiilor insolubile în primele fracțiuni de cristale, ceea ce s-ar putea folosi — în condiții industriale — pentru obținerea unor cantități de produs finit cu conținut redus de materii insolubile. În continuare s-a reluat procesul tehnologic de cristalizare, luîndu-se măsuri de a se preveni contactarea soluției și a sodei cristalizate obținute cu bioxidul de carbon din aer. La un randament de 90,5% sodă cristalizată obținută, conținutul de materii insolubile a fost de 0,014%, valoare inferioară conținutului de insolubile prezentat în tabelul 3. Pentru a se elimina bicarbonatul de sodiu, în seria de încercări efectuate în continuare, s-au adăugat diferite cantități de hidroxid de sodiu soluției brute de sodă și s-a lucrat fără contactarea produselor cu aerul atmosferic.

Din datele prezentate în tabelul 5 se observă că eliminarea bicarbonatului de sodiu din soluție și prevenirea bicarbonatării sînt factorii care împiedică formarea materiilor insolubile, conținutul acestora scăzînd cu un ordin de mărime.

Introducerea unei cantități de hidroxid de sodiu în procesul tehnologic duce la creșterea prețului de cost. Pentru a preveni acest lucru s-a încercat introducerea indirectă a sodei caustice; un adaos de oxid de calciu

Tabelul 5

CRISTALIZAREA CARBONATULUI DE SODIU DECAHIDRAT ÎN PREZENȚA HIDROXIDULUI DE SODIU

Nr. crt.	Cantitatea de NaOH		Sodă cristalizată, g	Conținut de insolubile, % × 10^{-2}	Randament de cristalizare %
	g	% față de soda calcinată			
1	2,0	1,0	510	0,6	90,1
2	5,0	2,5	497	0,5	87,8
3	8,0	4,0	505	0,4	89,2
4	10,0	5,0	514	0,2	90,3
5	15,0	7,5	488	0,2	86,3

tehnic la soluția inițială de sodă duce la caustificare, conform reacției:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$$

În prezența unui exces foarte mare de carbonat de sodiu, această reacție este practic totală.

Tabelul 6

CRISTALIZAREA SODEI DIN SOLUȚII APOASE PRELUCRATE CU VAR TEHNIC

Nr. crt.	Cantitatea de var tehnic		Sodă cristalizată separată, g	Conținut de insolubile % × 10^{-2},	Randament de cristalizare %
	g	%			
1	5,0	2,5	521	0,5	92,0
2	8,0	4,0	509	0,4	90,0
3	10,0	5,0	525	0,4	92,9
4	15,0	7,5	497	0,2	87,7

În soluția care conține 200 g sodă calcinată în 400 ml apă, s-a adăugat o cantitate de var nestins. Soluția caldă s-a amestecat cu 1,0 g cărbune activ CF-1 și s-a filtrat sub vid, printr-un filtru Gootsch G-3. Soluția limpede s-a concentrat prin evaporare. Prin răcire la temperatura camerei, s-au depus cristale, cărora li s-a determinat conținutul de substanțe insolubile.

După cum reiese din tabelul 6, adăugarea de oxid de calciu tehnic în soluția inițială de sodă are un efect similar cu adăugarea de sodă caustică, prevenindu-se formarea insolubilelor.

În condiții industriale s-au elaborat trei șarje pornind de la cîte 100 kg sodă calcinată calitatea I. S-au adăugat în soluția inițială cîte 1,4, respectiv 3 și 6 kg sodă caustică. Conținutul de materiale insolubile în ultimele două șarje a fost sub limita prevăzută în norme, pentru calitatea reactiv și farmaceutic.

Concluzii

În urma studiului efectuat în vederea obținerii carbonatului de sodiu de calitate reactiv și farmaceutic care să se încadreze în normele privind limitele de materii insolubile, se pot trage următoarele concluzii:

1. Componentul principal al materiilor insolubile din carbonatul de sodiu de calitate reactiv și farmaceutic este sescvicarbonatul de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 2H_2O$.

2. Sescvicarbonatul de sodiu se formează pe seama bicarbonatului de sodiu preexistent în materia primă, sodă calcinată tehnică, din carbonatarea soluțiilor de sodă sau a sodei cristalizate în prezența bioxidului de carbon din atmosferă.

3. Bioxidul de carbon din materia primă se poate transforma în carbonat de sodiu, prin adăugare de hidroxid de sodiu în soluția de sodă.

4. Un exces de hidroxid de sodiu adăugat soluției de sodă va preveni formarea bicarbonatului de sodiu pe parcursul procesului tehnologic. Se recomandă totuși ca fabricarea carbonatului de sodiu de calitate reactiv și farmaceutic să se facă în spații cu un conținut de bioxid de carbon cît mai redus posibil.

5. Hidroxidul de sodiu introdus în proces se poate înlocui cu cantități echivalente de var nestins tehnic, care în urma reacției de caustificare va produce cantități de hidroxid de sodiu cu același efect tehnologic, însă cu cheltuieli mai reduse.

Bibliografie

1 Lakatos, L., Turtoi, D., Farmacia, *21*, nr. 3 1973 p. 179 — 187.
2 * * * State factory of reagents and fine chemicals; Reactivul, București, 1965.
3 Te Pan Go, Proizvodstvo sodi, Goshimizdat, Moskva, 1949.
4 * * * Spravocinik himika, T. IV, Goshimizdat, Moskva, 1964.
5 Howard Sommers, Chem. Eng. Progr. *56*, nr. 2, 1970 p. 76—79.
6 * * * Brevet S.U.A. 3667902, 1972.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PURIFICARE A DIANHIDRIDEI PIROMELITICE

BREVET R.S.R. NR. 58310

Obiectul invenției îl constituie un procedeu de purificare a dianhidridei piromelitice brute, rezultată ca produs de reacție în urma oxidării cu aer, peste un catalizator conținînd V_2O_5, a unor 1,2,4,5-tetraalchilbenzeni.

Produșii secundari ce trebuie îndepărtați constau, în principal, din produși de suboxidare, acid piromelitic și anhidridă maleică. Potrivit invenției, produsul brut se tratează cu anhidridă acetică în prezență de *o*-xilen, la temperatura de fierbere a amestecului, sau sub această temperatură, utilizînd acetona ca mediu de solubilizare a complexului dianhidridă piromelitică — xilen, complex care, în final, se descompune termic prin încălzire controlată în aer sau vid moderat, cu sau fără un curent slab de aer uscat, generînd dianhidridă de mare puritate.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje: permite obținerea unei dianhidride piromelitice de puritate ridicată, chiar folosind un produs de oxidare conținînd sub 80% gr dianhidridă; agenții de purificare care intervin cu pondere ridicată în proces (*o*-xilenul și acetona) sînt ieftini și pot fi reintroduși în circuit cu pierderi minime.

Dosar nr. 71591
Data înregistrării: 13.07.1972
Data publicării: 20.05.1975
Int. Cl.: C 07 C 63/00
Cl.: 12 o, 14
Titular: Institutul „Petrochim" — Ploiești

Autori:
Ing. Mircea Tolan
Ing. Mircea Corciovei
Ing. Gheorghe Barbu
Ing. Grigore Pop

LIVIU ONICIU
ANDREI BANDI

Electrozi poroşi cu catalizator de nichel Raney

D.C. 621.3.032.2:621.352.6

The porous structure is briefly reviewed and the properties and preparation way of the Ni Raney porous electrodes used as fuel electrodes in combustion piles are discussed. The porous electrodes using alloy Ni Raney catalysts display a higher catalytical activity than those with pure Ni Raney and have furthermore a better stability and increased durability.

Criza generală de energie reclamă valorificarea superioară a combustibililor şi găsirea unor procedee mai avantajoase de transformare a energiei chimice în energie electrică. Una dintre formele interesante de conversie a energiei chimice în energie electrică o constituie pilele de combustie.

Pentru obţinerea unor curenţi apreciabili în pilele de combustie se folosesc electrozi poroşi. Aceştia au fost folosiţi pentru prima dată în pile de combustie în anul 1932, de către Bacon [1]. Un pas important în domeniul pilelor de combustie a însemnat crearea electrozilor poroşi DSK (catalizator cu dublu schelet) pe bază de Ni Raney, de către Justi, Winsel şi colaboratorii [2]. Aceşti electrozi îşi găsesc aplicaţie atît în pilele de combustie cu combustibil gazos, cît şi în pilele de combustie cu combustibil dizolvat în electrolit.

Medii poroase

În teoriile care tratează mediile poroase [3] se imaginează nişte modele, care se ordonează şi se aranjează astfel încît să satisfacă ecuaţiile Navier-Stokes. De fapt, mediile poroase naturale sînt extrem de complexe şi, evident, foarte departe de modelele simple imaginate de cercetători; de aceea, şi soluţiile ecuaţiilor constituie doar aproximări ale realităţii. Rezolvarea ecuaţiilor Navier-Stokes pe cale statistică este extrem de dificilă, uneori imposibilă.

În ceea ce priveşte cercetarea structurii poroase pe cale experimentală, se pot menţiona următoarele metode:

— porozimetrică cu mercur;
— microscopică;
— röntgenografică;
— adsorbţiei sau a condensării capilare;
— permeabilităţii.

Teorii despre electrozii poroşi

Teoriile despre structura electrozilor poroşi pornesc de la presupuneri empirice, şi rezolvarea problemelor de calcul se poate face numai după elucidarea proceselor de transfer de masă în interiorul electrodului. În general este nevoie să se rezolve problema structurii electrodului pentru fiecare caz în parte, neexistînd o teorie unitară.

Structura electrozilor poroşi imerşi din Ni Raney, utilizaţi în pilele de combustie cu metanol, nu se deosebeşte prea mult de cea a electrozilor gaz-difuzivi de tip DSK [2]. Totuşi, este necesar un studiu separat pentru aceşti electrozi, deoarece ei sînt în acelaşi timp permeabili pentru electrolitul care conţine combustibilul dizolvat şi fac posibil şi transportul de gaze; prin ei transportul de masă se face uşor, în special dacă nu intervin degajări de gaze. Zona de reacţie nu este doar o linie, cum s-ar părea că ar fi la electrozii gaz-difuzivi (contact trifazic), reacţia electrochimică desfăşurîndu-se într-o zonă largă, realizată la contactul bifazic dintre electrod şi electrolitul care conţine combustibilul.

În concordanţă cu principiile electrochimiei aplicate, trebuie să se urmărească distribuţia curentului şi a potenţialului în electrod şi să se calculeze eficienţa lui. Din analiza literaturii de specialitate [4—17] rezultă că se folosesc două variante de abordare a distribuţiei procesului electrochimic în electrod, şi anume:

1. Electrodul poros este asimilat cu un circuit echivalent, cînd problema se reduce la calcularea curenţilor din elementele componente ale acestui circuit [4—6]; această metodă este uşor accesibilă şi necesită date experimentale puţine. Din cauza dificultăţilor de modelare a proceselor de transport, metoda îşi pierde aplicabilitatea în prezenţa supratensiunii de concentraţie.

2. Aplicarea metodei analitice, cînd se rezolvă prin calcul distribuţia cîmpului într-o celulă electrochimică, plecînd de la teoria generală a distribuţiei cîmpului într-o celulă şi de la legile de transport de masă şi de sarcină.

În cadrul celei de-a doua variante se pot face două aproximări: prima constă în prezentarea electrodului ca un ansamblu de capilare de dimensiuni şi forme diferite, începînd cu cilindri simpli paraleli şi sfîrşind cu capilare aşezate dezordonat [18]; în cea de-a doua aproximaţie structura sistemului poros capilar este prezentată ca un mediu izotrop omogen cu parametri efectivi. Această aproximaţie a fost propusă de Zel' Dovich [10] şi este aplicabilă numai pentru structurile cu pori fini. Aplicarea metodei analitice dă posibilitatea aprofundării studiului electrozilor poroşi în comparaţie cu metoda circuitelor echivalente.

Prepararea electrozilor poroşi Ni Raney

Justi, Winsel şi Scheibe [19, 20] au pus bazele obţinerii electrozilor DSK. Aceştia constau dintr-un macroschelet din suport homoporos (Ni carbonil) cu particule omogene, peste care se suprapune un microschelet catalitic activ de Ni Raney. Prin crearea acestui sistem s-a urmărit să se înlocuiască platina şi să se îmbunătăţească proprietăţile electrocatalitice ale electrozilor faţă de platină. Ni Raney este un catalizator care prezintă avantaje de ordin economic, dar este

foarte piroforic. O serie de cercetători [21] au obținut rezultate deosebite în elaborarea catalizatorului Ni Raney nepiroforic, care manifestă activitate electrocatalitică identică formei piroforice.

Justi și colaboratorii [2] obțin electrozi poroși de Ni Raney din aliaj Ni-Al (50%—50%) și din Ni-carbonil avînd aceeași granulație (5—10μ). Raportul de amestecare a acestor doi compuși este de obicei 1:2. După amestecare și omogenizare, se presează în forma dorită, la presiuni cuprinse între 1 și 3,8 t/cm², pentru a realiza o stare compactă, iar apoi se sinterizează. Alegerea corectă a presiunii de presare este importantă pentru obținerea unei bune porozități a electrozilor. O presiune exagerat de mare duce la micșorarea porozității și, implicit la reducerea suprafeței active. În figura 1 se ilustrează variația porozității electrozilor cu presiunea de presare.

Sinterizarea se face la 650—700°C, în curent de hidrogen. S-a încercat sinterizarea și la temperaturi mai ridicate (1000°C), dar fără să se obțină rezultate favorabile în privința performanțelor electrodului. Acest lucru se explică prin faptul că la temperaturi ridicate cristalele mixte de aluminiu și nichel se transformă în combinații intermetalice, iar după solvirea aluminiului, nu se mai formează cristale Raney, specifice acestui catalizator.

După sinterizare, electrozii sînt activați prin dizolvarea aluminiului în KOH 6—9 N. Reacția are loc cu dezvoltare abundentă de hidrogen și formare de aluminat, cantitatea de hidrogen ce se degajă fiind o măsură a activării. Electrozii preparați se păstrează în soluții slab alcaline timp mai îndelungat.

După Dousek [21] catalizatorul de Ni Raney cu proprietăți nepiroforice se prepară pornind tot de la aliajul Ni—Al, prin dizolvarea aluminiului în KOH, după care suspensia de catalizator este supusă unui procedeu de depiroforizare. S-a constatat că proprietățile piroforice se datoresc hidrogenului adsorbit de catalizator; în contact cu aerul, el reacționează violent cu oxigenul, catalizatorul se încăzește, uneori pînă la 800°C, și își pierde activitatea catalitică. De aceea, evitarea piroforicității se bazează pe îndepărtarea parțială a hidrogenului adsorbit, realizată prin tratarea suspensiei de catalizator cu substanțe care pot reacționa cu hidrogenul adsorbit, prin producerea unei scăderi bruște de *p*H în suspensia de catalizator sau prin spălarea catalizatorului cu apă fierbinte. Catalizatorul obținut se poate usca, nemaifiind piroforic. Pentru obținerea electrozilor se amestecă catalizatorul cu materialul de suport, se presează și se sinterizează în curent de hidrogen, la o temperatură de 700°C. Electrozii au o rezistență mecanică bună, dar activitatea lor catalitică este puțin micșorată față de electro-

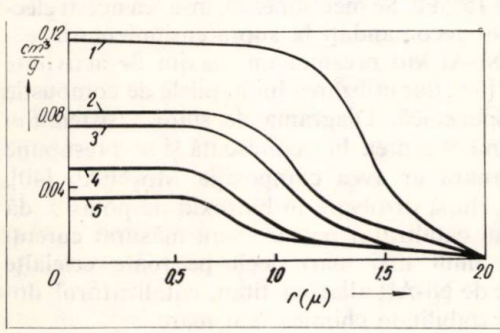


Fig. 1. Scăderea porozității cu creșterea presiunii de comprimare a electrozilor *1*—0,8 t/cm²; *2*—2 t/cm²; *3*—4 t/cm²; *4*—6 t/cm²; *5*—8 t/cm²

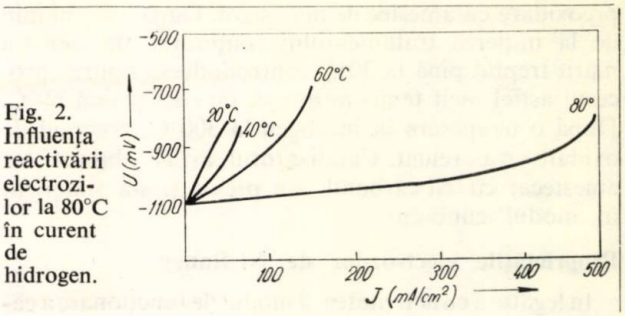


Fig. 2. Influența reactivării electrozilor la 80°C în curent de hidrogen.

zii tip Justi [2]. Pentru mărirea activității, electrozii se pot trata superficial cu platină, paladiu etc.

Din observațiile făcute de Jung și Döhren [22] rezultă că procedeul folosit de Justi [2] prezintă inconveniente datorită faptului că procesul de activare (dizolvarea Al cu soluție apoasă de NaOH) are o durată foarte lungă, din cauza unui transport de masă greoi în sistemul de pori format, că degajarea de hidrogen împiedică în mare măsură aportul de hidroxid proaspăt, iar, în pori, aluminatul poate hidroliza din cauza diluării hidroxidului, dînd naștere la hidroxid de aluminiu, care astupă porii. Posibilitățile de activare prin polarizare nu reduc sensibil timpul de activare. De aici rezultă avantajul activării catalizatorului în stare de pulbere.

S-a propus conservarea electrozilor depiroforizați în soluții de KIO_3, $KBrO_3$, $KClO_3$ [22]. Mai puțin bună se dovedește conservarea în soluție de K_2CrO_4 și $KMnO_4$. Aceste constatări sînt interesante pentru faptul că mulți autori consideră că halogenii, sub orice formă, sînt otrăvuri pentru Ni Raney. Introducînd acești electrozi conservați în pilele de combustie, potențialul de echilibru se stabilește relativ repede, dar activitatea lor catalitică este foarte scăzută. Lăsînd însă electrozii neîncărcați sub curent de hidrogen la 80°C, timp de cîteva ore, aceștia își recapătă integral proprietățile electrocatalitice (fig. 2), ceea ce se explică prin faptul că, la 80°C, în curent de hidrogen se readsoarbe hidrogenul îndepărtat prin procesul de depiroforizare.

Este cunoscut că activitatea catalitică a Ni Raney se îmbunătățește dacă acesta se aliază cu metale tranziționale, cum sînt Fe, Mo, Ti etc., care posedă vacanțe electronice în banda *d*.

Prin adăugarea unui al treilea metal la un aliaj de Ni—Al, nu se realizează întotdeauna un produs omogen, apărînd de multe ori o separare a fazelor Ni—Al-partener. Numai în cazuri speciale apare o fază omogenă ternară. Întrucît, în general, elementul de aliere (Fe, Ti, Mo) este mai puțin activ din punct de vedere catalitic, decît Ni Raney, este lesne de înțeles că nu se poate obține un catalizator bun dintr-un aliaj în care nu există o fază ternară. Dintre toate fazele ternare care se pot obține, interesante sînt doar acelea care sînt activabile, adică cele din care se poate îndepărta aluminiul prin dizolvare în hidroxid alcalin.

Rezultate foarte bune în prepararea electrozilor Ni Raney aliat au fost obținute de către Cnobloch și colaboratorii, [23], care au aplicat un tratament special catalizatorilor aliați, și anume: catalizatorul tratat cu hidroxid și apoi spălat, a fost uscat în curent de azot la 100°C pînă la îndepărtarea totală a apei. După răcire, catalizatorului i s-a aplicat un tratament de

preoxidare cu amestec de aer—azot. După 15—30 min de la inițierea tratamentului conținutul de aer s-a mărit treptat pînă la 30%, controlîndu-se riguros procesul astfel încît temperatura să nu depășească 60°C. După o temperare în hidrogen la 300°C, procesul de oxidare s-a reluat. Catalizatorul astfel obținut s-a amestecat cu Ni carbonil, s-a presat și s-a sinterizat în modul cunoscut.

Proprietățile electrozilor de Ni Raney

În legătură cu activitatea și modul de funcționare a catalizatorului de Ni Raney s-au făcut numeroase ipoteze. La început s-a crezut că Ni Raney este Ni pur, deoarece s-a constatat că toată cantitatea de Al trece în soluție sub formă de aluminat [24]. Terminasov și Beletzky [25] au ajuns la concluzia că după îndepărtarea aluminiului nichelul rămîne cristalizat în sistem cubic. Deci, activitatea catalizatorului s-ar putea pune pe seama formelor de cristalizare metastabile. Alți autori [26—27] constată că pentru a manifesta activitate catalitică Ni Raney trebuie să adsoarbă hidrogen (piroforicitatea) și că îndepărtarea hidrogenului sau încălzirea la peste 80°C duce la inactivarea catalizatorului.

O metodă eficientă de mărire a activității catalitice constă în activarea controlată, aplicată pentru prima dată de Friese, Justi, Scheibe și Winsel [28]. Metoda constă în polarizarea pozitivă a electrodului, care se soldează cu dizolvarea aluminiului nedizolvat în cursul activării chimice; activarea controlată se poate face și în timpul funcționării electrodului.

La funcționarea îndelungată a electrozilor de Ni Raney la densități de curent mari, se observă o scădere accentuată a activității. Din studiul potențialului electrodului $Ni/Ni(OH)_2$, care în soluția alcalină este de circa +170mV, s-a dedus că scăderea activității catalizatorului se datorește oxidării nichelului la $Ni(OH)_2$, compus inactiv din punct de vedere electrocatalitic. Formarea $Ni(OH)_2$ odată cu descreșterea activității catalizatorului s-a identificat și pe alte căi (măsurători magnetice etc.).

Un mare număr de lucrări se ocupă de influența structurilor de fază ale aliajelor de Ni—Al sau ale aliajelor ternare asupra activității catalizatorului de Ni Raney. Aliajele de Ni—Al folosite la prepararea catalizatorului conțin de obicei mai multe faze: $\beta(Ni\text{-}Al_3)$, $\gamma(Ni_2\text{-}Al_3)$, un eutectic insolubil în hidroxizi alcalini și un rest de fază $\delta(Ni\text{-}Al)$. Despre activitatea fazei γ nu există îndoieli, dar despre cea a fazei β părerile sînt împărțite [29], neexistînd dovezi clare. Jandera și colaboratorii [30] au întreprins un studiu sistematic asupra activității diverselor faze din aliajul Ni—Al.

Se constată că aliajele cu conținut ridicat din fazele β și γ se comportă foarte bine din punctul de vedere al dizolvării în hidroxizi, în timp ce aliajele cu conținut ridicat din faza δ nu permit dizolvarea integrală a aluminiului [29—32]. Această observație contravine presupunerilor conform cărora în timpul solubilizării aluminiului ar avea loc următoarele reacții [33]:

$$NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3$$

$$NiAl \rightarrow Ni_3Al \rightarrow Ni$$

Se pare că în timpul solubilizării are loc următoarea reacție:

$$Ni_xAl_x \rightarrow Ni$$

Particulele de aliaj sînt atacate mai întîi la margine de către hidroxid, unde aliajul sărăcește în aluminiu, mijlocul particulei rămînînd neatins de multe ori. Evident, situația se modifică dacă o asemenea particulă este prelucrată mai departe prin încălzire, sinterizare, polarizare. În general se poate afirma că prezența aluminiului în catalizator se datorește prezenței fazei δ în aliajul inițial.

Deosebirile de activitate care apar datorită procentelor diferite de faze β și γ nu sînt convingătoare pentru a decide dacă faza β sau γ este mai activă.

Examinînd cu atenție fiecare aliaj, se constată că structura de fază are influență și asupra suprafeței specifice. De asemenea, granulația aliajului influențează foarte mult suprafața specifică a catalizatorului; o influență mai puțin pronunțată o are compoziția chimică a aliajului și una mai pronunțată compoziția de fază a aliajului inițial [34].

Dousek și Jansta [34], pe baza unui studiu făcut asupra catalizatorilor de Ni Raney constată că fazele β și γ nu apar niciodată ca atare (pure), ci întotdeauna alături de încă o fază. Din analizele chimice efectuate asupra catalizatorilor s-a constatat că solubilizarea aluminiului depinde foarte mult de metoda de elaborare a aliajului; la aliajele preparate prin topire, dizolvarea aluminiului se face mai ușor decît la aliajele preparate prin pulverizare; de asemenea, catalizatorii care conțin titan au un conținut mai ridicat de aluminiu rezidual decît aliajele fără titan.

Justi și colaboratorii [35] au ajuns la concluzia că activitatea electrozilor de Ni Raney nu depinde de concentrația de titan. Alți autori [34] au constatat că activitatea catalitică a acelorași electrozi este mărită de adaosuri mici de titan.

Binder, Köhling și Sandstete [36] apreciază că Ni Raney pur este un catalizator slab, prea puțin eficace în electrooxidarea metanolului în pilele de combustie cu metanol și este neapărat necesară alierea Ni Raney.

Influența partenerilor de aliere asupra activității electrocatalitice a catalizatorului pe bază de Ni Raney

În aliajele ternare Al-Fe-Ni cu un conținut de fier mai ridicat decît 30%, fierul se oxidează foarte repede și activitatea catalitică a catalizatorului, precum și durata de funcționare se diminuează foarte mult. Pentru catalizatorii cu 20—30%Fe, cu conținut de faze β și γ, s-au măsurat curenți de schimb foarte mari. În figura 3 [37] sînt redați curenții de schimb măsurați pe un electrod Ni Raney cu 25%Fe la supratensiuni de 10, 30 și 100 mV, în funcție de timp.

Molyukova și colaboratorii [38] au găsit că activitatea maximă a catalizatorului se manifestă la un conținut de 15%Fe. Se menționează, însă, că acești electrozi nu sînt recomandați la supratensiuni mari.

Aliajul Ni-Al-Mo prezintă un maxim de activitate la 20%Mo [39], dar utilizarea lui în pilele de combustie este încă sporadică. Diagrama de stare a sistemului Ni-Al-Mo nu este prea binecunoscută și se presupune că faza ternară ar avea compoziția Mo_2NiAl_5 [40]. Acest aliaj, după dizolvare în hidroxid de potasiu, dă naștere unui catalizator pe care s-au măsurat curenți de schimb mult mai mari decît pe toate celelalte aliaje mixte de Ni-Al; aliat cu titan, catalizatorul dobîndește și stabilitate chimică mai mare.

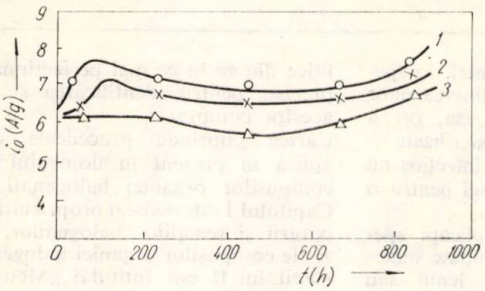


Fig. 3. Variația curentului de schimb (i_0) în funcție de timp pe un electrod de Ni Raney-Fe 25:
1 — la 0 mV; *2* — la 30 mV; *3* — la 100 mV.

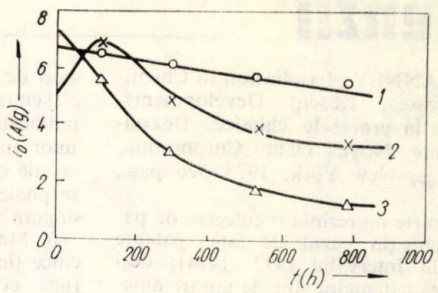


Fig. 4. Variația curentului de schimb (i_0) în timp la polarizare constantă de + 120 mV, pe un catalizator de Ni-Mo Raney și Ni-Ti Raney:
1 — Ni—Mo5—Ti1; *2* — Ni—Mo20; *3* — Ni—Mo15—Ti1

Catalizatorul de Ni Raney cu 1—5%Ti are de asemenea o activitate foarte bună în reacțiile de oxidare în pilele de combustie, depășind net performanțele Ni Raney [41—43]. Activitatea acestor catalizatori crește mult dacă li se aplică un tratament de preoxidare, urmat de temperare în atmosferă de hidrogen; curentul de schimb rămîne constant la potențialul de 120mV, chiar după un timp mai îndelungat (fig. 4).

Richter, Krös și Fritzsche [44] au găsit rezultate foarte bune cu un aliaj avînd compoziția: 7%Fe, 2%Zr, 53%Ni și 38%Al; și aici performanțele se îmbunătățesc simțitor după aplicarea unui tratament de preoxidare.

Alte aliaje ternare cu Ni și Al nu sînt utilizate, deoarece componentul ternar sau se dizolvă prea repede în soluții alcaline, cum este cazul aliajului cu vanadiu, [45], sau nu are loc formarea unei faze ternare omogene, cum se întîmplă, de exemplu, la alierea cu cobalt, crom [46], mangan [47]. S-a constatat că unele metale, cum este de exemplu cuprul [48], acționează negativ, micșorînd activitatea catalizatorului. Adăugînd, însă, cupru nu ca un partener de aliere, ci ca pulbere în scheletul catalizatorului, proprietățile electrocatalizatorului se îmbunătățesc [49].

Făcînd o apreciere a electrozilor de Ni Raney pur și aliat, se constată că valorile curenților de schimb, măsurate la temperatura ambiantă și la temperaturi de pînă la 60°C, sînt net superioare în cazul electrozilor aliați. Activitatea ridicată a catalizorilor micști permite realizarea electrozilor foarte subțiri, ceea ce îmbunătățește transferul de masă. Se întrevăd îmbunătățiri apreciabile pentru electrozii de Ni Raney aliați prin aplicarea de noi procedee de activare. Fazele omogene ale aliajelor ternare și cuaternare nu au fost încă suficient studiate. Desigur, sînt de așteptat o serie de îmbunătățiri și în ceea ce privește durata și stabilitatea. Există încă o gamă largă de aliaje cu compoziție chimică variată care nu au fost încă studiate din punctul de vedere al aplicabilității lor ca electrocatalizatori în pilele de combustie. Este foarte probabil că se vor găsi și alte elemente de aliere pentru Ni-Al, care să mărească mai mult activitatea și stabilitatea catalizatorului Ni Raney.

Bibliografie

1. Bacon, F. T., Beama, J., *61*, nr. 6, 1954.
2. Justi, E. și Winsel, A., Kalte Verbrennung, Steiner Verlang, Wiesbaden, 1962, p. 61.
3. Sheidegger, A. E. The Physics of Flow through porous Media, MacMillan, New York, 1957, p. 73.
4. Coleman, J. J., J. Electrochem. Soc., *98*, 1951, p. 26.
5. Coleman, J. J., Trans. Electrochem. Soc., *90*, 1946, p. 545.
6. Euler, J. și Nonnemacher, W., Electrochim. Acta. *2*, 1960, p. 280.
7. Ksenzhek, O. S., Zhur. fiz. Khim., *36*, 1962, p. 243.
8. Cernenko, A. A. și Chizmadzhaev, Y. A., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., *115*, 1957, p. 548.
9. Markin, V. S., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., *151*, 1963, p. 163.
10. Zel'Dovich, Y. A. B., Zhur. fiz. Khim., *13*, 1939 p. 163.
11. Markin, V. S., Chizmadzhaev Y. A., și Chirkov, Y. G., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., *150*, 1963, p. 596.
12. Zaidenman, I. A., Zhur. fiz. Khim., *33*, 1959, p. 437.
13. Ksenzhek, O. S., Zhur. fiz. Khim., *36*, 1962, p. 663.
14. Bockris, J. O'M, și Cahan, B. D., J. Chem. Phys., *50*, 1969, p. 1307.
15. Buvet, R., Guillov, M., și Warsavski, B., Electrochim. Acta, *6*, 1962, p. 113.
16. Winsel, A., Z. Electrochem., *66*, 1962, p. 287.
17. Austin, L. G., Palasu, P. și Klimpel, R. R., Adv. Chem. Ser., *47*, 1965, p. 127.
18. Gurevich, I. G., și Bagotzky, V. S., Electrochim. Acta. *9*, 1963 p. 1151.
19. Justi, E., Chem. Eng. News, *13*, 1965, p. 65.
20. Justi, E. și Winsel, A., J. Electrochem. Soc., *108*, 1961, p. 8073.
21. Dousek, F. P., Jansta, J. și Mrha, J., Coll. Czech. Chem. Comm., *31*, 1966, p. 457.
22. Joung, M. și Doehren, H. V., Metaloberfläche, *15*, 1973, p. 2.
23. Cnobloch, H., Merchetto, M., Nischnik H. și Richter, G., „Troisièmes Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible" Bruxelles, 16—20. 06. 1969, p. 204.
24. Aubry, I., Bull. Soc. chim. France, 1958, 1333.
25. Terminasov V. S., și Beletzky, M. S., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., *63*, 1948, p. 411.
26. Raney, M., Ind. Eng. Chem., *32*, 1940 p. 120.
27. Candel, C., Ind. chim. Belge, *17*, 1952, p. 581.
28. Friese, K. H., Justi, E., Scheibe, W. și Winsel, A., Metaloberfläche, *25*, 1971, p. 42.
29. Sassoulas, R. și Trambouze, Y., Bull. Soc. chim. France, 1963, p. 398.
30. Jandera, J., Coll. Czech. Chem. Comm., *31*, 1966, p. 5210.
31. Sturm, F. și Richter, G., Electrochim. Acta. *10*, 1965, p. 1169.
32. Scheibe, W., Dissertation, Braunschweig, 1960.
33. Fasman, A. B., Kabiev, T., Sokolskii, D. W., Molyukova, N. Y., Batkov, A. A., Kirilius I. V. și Cernousova, K. T., Zhur. fiz. Khim., *40*, 1966, p. 114.
34. Dousek F. P. și Jansta, J., Coll. Czech. Chem. Comm., *36*, 1971, p. 2115.
35. Justi, E., Henning, E., Kalberlach, A., Saridakis, N. și Schäfer, M., Energy Conversion, *10*, 1970, p. 183.
36. Binder, H., Koehling, A. și Sandstete, G., Electrocatalysis Fuel Cells, ACS, Washington, 1972, p. 234.
37. Richter, G., Deuxièmes Journées d'Etude des Piles à Combustible Bruxelles, 1967, p. 198.
38. Molyukova, N. Y., Fasman, A. B. și Khiznyak, I. V., Russ, J. Phys. Chem., *42*, 1968, p. 876.
39. Fasman, A. B., Kabiev, T., Sokolskii, D. W., Molyukova, N. Y., Batkov, A. A., Kirilius, I. V. și Cernousova, K. T., Russ. J. Phys. Chem., *40*, 1966, p. 56.
40. Raman, A. și Schubert, K. Z., Metallkde, *56*, 1965, p. 99.
41. Sceglov, N. J., Sokolskii, D. W. și Iscenko, A. A. Izvest. Akad. Nauk. Kaz. S.S.S.R., *2*, 1961, p. 59.
42. Sceglov, N. J. și Sokolskii, D. W., Met. i Khim. Prom. Kaz. Nauchn. Tekhnsbornik, *3*, 1961, p. 68.
43. Freidlin, L. K., Zhoukova, J. F., Ziminova, N. J. Lainer, J. și Kagan, M. K., Kinetika i Kataliz., *2*, 1961, p. 112.
44. Richter, G., Kroes, M. și Frietzsche, A., Ger. Offen. 1923919, 26 nov. 1970; Chem. Abstr. 74, 60195 1971.
45. Molyukova, N. Y., Petrov, B. F., Fasman A. B. și Sokolskii, D. W., Russ. J. Phys. Chem., *41*, 1967, p. 748.
46. Fasman, A. B., Molyukova, N. Y., Kabiev, T., Sokolskii, D. W. și Cernousova, K. T., Russ. J. Phys. Chem., *46*, 1966, p. 48.
47. Raynor, G. V., Inst. Metals., *70*, 1944, p. 509.
48. Lainer, D. J., Kagan, M., Lyubarskii, G. D., și Isaeva, G., Kinetika i Kataliz., *1*, 1960, p. 576.
49. Oniciu, L. și Bandi, A. D. Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. *2*, 1969, p. 47.

recenzii

M. W. RANNEY: Irradiation in Chemical Processes, Recent Developments. **Iradiaţiile în procesele chimice. Dezvoltări recente** Noyes Data Corporation, Park Ridge, New York, 1975, 326 pag.,

Această carte reprezintă o culegere de patente recente (în cazul de faţă patente S.U.A. din intervalul 1972—1974); deşi majoritatea patentelor sînt de autori americani, unele dintre procesele descrise, patentate în S.U.A., aparţin şi unor autori din Japonia, Anglia, R. F. Germania, Franţa, U.R.S.S.

Scopul, mărturisit, al lucrării este de a disemina cît mai rapid esenţa informaţiei tehnice efective din patente, eliminînd frazeologia juridică greoaie, pentru ca în timpul duratei de valabilitate a patentelor cît mai multe dintre ele să poată fi aplicate. Nu s-a făcut o revizie critică a patentelor (de aceea ultima pagină are o notă de avertisment, prin care se stipulează că includerea invenţiilor în această revistă de ansamblu nu constituie o recomandare sau o aprobare de aplicare fără permisiunea deţinătorilor drepturilor de invenţie, iar autorul şi editorii nu îşi iau nici o răspundere). Aceste patente au fost, însă, grupate pe categorii de subiecte, iar cartea, a fost reprodusă cu tehnici rapide, pentru a deveni disponibilă în timp cît mai scurt. Pentru unele procese sînt date şi tabele, formule sau ilustraţii, iar fiecare proces este descris în detaliu, pentru a se obţine o ima gine clară a realizărilor. Se descriu procese chimice realizate sub influenţa radiaţiilor, de orice natură ar fi acestea: radiaţii ionizante corpusculare (alfa sau beta, produse de acceleratori, reactoare sau surse radioactive, de exemplu ^{90}Sr sau ^{60}Co), ori electromagnetice (gama sau Roentgen, de asemenea, produse de surse diferite), sau radiaţii neionizante (ultraviolet de vid, 100—160 nm; ultraviolet cu lungimi de undă joase, 160—300 nm; ultraviolet apropiat, 300—400 nm; vizibil, 400—700 nm; infraroşu, peste 700 nm), produse şi ele de diferite surse, cum ar fi lămpi cu filament metalic, cu mercur, cu vapori de sodiu, laseri etc. După natura chimică a proceselor, ele sînt categorisite în următoarele capitole:

1. Sinteză chimică (de exemplu clorurări de hidrocarburi, obţinerea de compuşi azotaţi, sulfuraţi ori oxigenaţi etc.).

2. Sinteza şi prelucrarea polimerilor (de exemplu polioximetilene, polimeri şi copolimeri vinilici, reticulări, politetrafluoroetenă etc.).

3. Tehnici de grefare a polimerilor (de exemplu poliesteri, poliamide, celuloză, amidon etc.).

4. Peliculogene şi substanţe folosite în reproduceri (sînt descrişi compuşi care, sub acţiunea radiaţiilor, dau polimeri rezistenţi la coroziune şi abraziune; de exemplu produşi acrilici, vinilici, epoxidici, poliesterici, siliconici, sau sensibilizatori ori alţi produşi folosiţi pentru pelicule colorate; sînt descrise, de asemenea, o serie de procedee folosite în tehnicile de reproducere — cerneluri de tipar cu uscare rapidă sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete pentru litografie offset sau intaglio, compuşi pentru procedeul fotorezist etc.).

5. Poliolefine (reticularea polietilenei şi a altor monomeri şi formarea de copolimeri de etilenă cu alţi monomeri, în special cu radiaţii ionizante şi obţinerea unor poliolefine sub formă buretoasă, ori a unor obiecte de polipropilenă sterilizate — se ştie că eradicarea icterului infecţios nu se poate realiza decît cu seringi pentru o singură folosire).

6. Materiale compuse şi aplicaţii specifice (în acest capitol sînt grupate materiale compuse, de exemplu lemn sau ciment impregnat cu stiren şi/sau metacrilat de metil supus apoi polimerizării sub acţiunea radiaţiilor ionizante, sau polimeri ranforsaţi cu fibre, paie, rumeguş; ori gunoaie înglobate în ciment şi apoi impregnate cu monomer, care este polimerizat ulterior cu radiaţii ce au şi acţiune sterilizantă, rezultînd materiale de construcţii; cîteva patente descriu adezive, metale de înaltă puritate, precipitate prin acţiunea reductivă a radiaţiilor ionizante în soluţii alcoolic-apoase, sau obţinerea unor izolatori poliuretanici pentru temperaturi înalte; în ultima secţiune se descriu diferite aplicaţii în care radiaţiile îmbunătăţesc calitatea produselor, de exemplu corzi muzicale din nylon iradiat, plombe dentare polimerizate în cavităţi sub acţiunea luminii ultraviolete, corectarea variaţiilor forţelor radiale în anvelope, obţinerea opalului artificial, modificarea intervalului de temperatură la care se produce o anumită culoare a cristalelor lichide colesterice prin iradiere cu raze X ş.a).

Ca erori s-ar putea semnala la p. 33, unde este prezentat un reactor chimic cu laseri aplicat la fabricarea hidrazinei (incorect tipărit thiazine), sau gruparea sub titluri necorespunzătoare a unor patente discutate (p. 1—13 discută halogenări, grupate ca „hydrogenated compounds"; p. 238—247 prezintă mai multe patente grupate ca „polyethylene — cross-linking," dar în realitate doar primul din aceste patente se încadrează aici).

Aşa cum se arată în prefaţă, literatura de patente S.U.A. este cea mai bogată din lume în acest domeniu, iar patentele conţin prin definiţie informaţii, date şi idei noi. De aceea, fie pentru aplicaţii, fie pentru obţinerea de noi idei şi informaţii, înainte ca acestea să apară în literatura ştiinţifică, asemenea culegeri sînt foarte utile.

A. T. BALABAN

L. MÁZOR: Analytical Chemistry of Organic Halogen Compounds. **Chimia analitică a compuşilor organici halogenaţi.** Editată de Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1975, 291 pagini.

Autorul, profesor la Institutul de chimie generală şi analitică, din cadrul Universităţii Tehnice — Budapesta, este un distins cercetător în domeniul chimiei analitice şi a dedicat mai mult de 30 de ani din activitatea sa ştiinţifică studiului analitic al compuşilor halogenaţi organici, activitate concretizată prin numeroase articole şi cărţi de specialitate. Fără îndoială, compuşii organici halogenaţi sînt printre cele mai utilizate substanţe organice în practica de laborator şi cea industrială. Folosirea lor ca materii prime în sinteza organică clasică, la obţinerea unor medicamente, materiale plastice, ierbicide, pesticide, ca solvenţi etc., a necesitat găsirea unor metode analitice din ce în ce mai perfecţionate, mai precise, pentru identificarea şi dozarea acestor compuşi.

Cartea cuprinde procedeele care se aplică în prezent în domeniul analizei compuşilor organici halogenaţi.

Capitolul I este dedicat proprietăţilor, preparării şi reacţiilor halogenilor, precum şi ale compuşilor organici halogenaţi.

Capitolul II este intitulat „Metode pentru identificarea halogenilor în compuşi organici". El cuprinde metodele utilizate pentru descompunerea substanţei organice şi identificarea specifică a ionilor de halogenură astfel puşi în libertate. De asemenea, capitolul include şi metode pentru identificarea directă a compuşilor organici halogenaţi.

În capitolul III, cel mai amplu, sînt descrise metodele de dozare a clorului, a bromului şi a iodului din compuşii organici. Sînt arătate metodele pentru eliberarea ionilor de halogenură din compuşii organici halogenaţi prin hidroliză, prin descompunere cu acizi sau cu amestecuri acide oxidante, cu solide în topitură sau prin combustie. De asemenea, sînt indicate metodele gravimetrice, titrimetrice, spectrofotometrice etc., prin care pot fi dozaţi ionii de clorură, bromură şi iodură.

Un capitol aparte se referă la analiza compuşilor organici fluoruraţi. Capitolul IV cuprinde metodele pentru determinarea ionilor de fluorură prin metode gravimetrice, titrimetrice, colorimetrice, spectrofotometrice, gaz-cromatografice, prin spectroscopie de emisie, spectroscopie RMN etc.

Capitolul V este consacrat ultramicrometodelor analitice pentru dozarea conţinutului în halogen al compuşilor organici, din probe ce cîntăresc pînă la 1 mg.

În capitolul VI sînt descrise metode calitative şi cantitative de cercetare a compuşilor halogenaţi, bazate pe reactivităţile diferite ale halogenilor din molecula organică. Reacţiile cu azotatul de argint şi cu iodura de sodiu permit o diferenţiere şi o clasificare a derivaţilor halogenaţi în funcţie de labilitatea legăturii carbon-halogen.

Capitolul VII se referă la determinarea altor elemente prezente în derivatul halogenat organic (carbon, hidrogen, azot, oxigen, sulf, fosfor, metale).

În partea finală a cărţii, capitolul VIII, sînt prezentaţi peste 1 300 compuşi organici halogenaţi de largă utilizare industrială sau farmaceutică. Sînt indicate o serie de constante fizice (punct de topire, punct de fierbere, densitate, indice de refracţie), solubilitatea în solvenţi uzuali şi unele proprietăţi caracteristice.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică o bogată bibliografie de specialitate, cu lucrări apărute pînă la începutul anului 1972, bibliografie ce însumează peste 700 de titluri.

Cartea nu este numai un amplu ghid teoretic privind metodele analitice din clasa compuşilor organici halogenaţi dar şi unul practic, deoarece autorul, cu ajutorul vastei sale experienţe, a selectat şi descris în amănunţime cele mai valoroase metode de identificare şi dozare pentru halogeni.

C. GREFF

LEONARD BADEA

Determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme tehnologice chimice complexe, prin programare dinamică. I.

D.C.621 – 503.55

The object of this paper is the development of a model to determine the optimal number of stages of a complex chemical flow sheet, by dynamic programming.
The model is based on the concept of considering each variable of the objective function corresponding to the flow sheet consisting of stages 1,2, . . . , n, as an algebraic sum of the respective value corresponding to the flow sheet consisting of stages 1,2,..., n-1 and of the additional value resulted by including stage n in the flow sheet consisting of stages 1,2, . . . , n-1.

Obiectul acestei lucrări îl constituie elaborarea unui model matematic pentru determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme complexe care poate fi formată din stadiile $1, 2, \ldots, n, \ldots, N$, N fiind numărul maxim posibil de stadii în condiţiile date.

Modelul se bazează pe concepţia că fiecare variabilă a funcţiei obiectiv corespunzătoare schemei formate din stadiile $1, 2, \ldots, n$ poate fi exprimată printr-o sumă algebrică a valorii respective corespunzătoare schemei formate din stadiile $1, 2, \ldots n-1$ şi a valorii suplimentare rezultate prin includerea stadiului n în schema formată din stadiile $1, 2, \ldots, n-1$.

Variabilele reprezintă debitele componenţilor care alimentează stadiile sau care rezultă din acestea.

Criteriul de optimizare considerat este beneficiul maxim care poate fi obţinut de la procesul reprezentat prin schema formată din stadiile $1, 2, \ldots, N$.

Conform acestui criteriu, funcţia obiectiv reprezintă diferenţa dintre valoarea fluxurilor de materiale care rezultă din stadii şi care constituie produse finite sau intermediare şi suma formată din cheltuielile de exploatare în stadii, cheltuielile suplimentare şi costul fluxurilor de materiale care alimentează stadiile şi constituie materii prime proaspete.

Restricţiile modelului sînt constituite din ecuaţiile bilanţului de materiale al schemei.

Constantele sînt performanţele stadiilor, şi anume: conversiile, fracţiile de separare, condiţiile de calitate impuse amestecurilor de componenţi care alimentează stadiile, unele debite de componenţi care alimentează stadiile, cheltuielile de exploatare în stadii, cheltuielile suplimentare şi preţurile de vînzare ale materiilor prime, ale produselor finite şi ale produselor intermediare.

Prin maximizarea funcţiei obiectiv cu ajutorul metodei programării dinamice, se obţin numărul optim de stadii al schemei formate din stadiile $1, 2, \ldots, N$ şi, în acelaşi timp, bilanţul optim de materiale al schemei.

Problema determinării numărului optim de stadii ale unei scheme complexe prezintă o importanţă deosebită în cazul proceselor de prelucrare consecutivă a unor materii prime în produse finite, cînd nu se impun restricţii privind structura schemei (ca, de exemplu, cînd obţinerea produselor secundare este arbitrară).

Atunci cînd schema nu cuprinde fluxuri de materiale în ordinea inversă de numerotare a stadiilor (recicluri de materiale), variabilele funcţiei obiectiv pot fi calculate succesiv pentru fiecare stadiu şi optimizarea numărului de stadii se poate face, în mod simplu, prin programarea dinamică sau printr-o altă metodă aplicabilă proceselor „seriale".

Prezenţa în schemă a reciclurilor de materiale complică rezolvarea problemei, fiind necesară, în acest caz, folosirea unei metode iterative.

Elaborarea unor modele pentru optimizarea schemelor complexe a făcut obiectul mai multor lucrări apărute recent. Au fost folosite diferite metode generale de optimizare, ca, de exemplu: programarea dinamică [1—4], principiul maximului [5—8], metoda gradientului [9], programarea liniară [10] etc. În general, acestea se referă la optimizarea performanţelor unei scheme cu structură dată şi au aplicabilitate într-un domeniu restrîns de cazuri concrete întîlnite în practică.

Pentru elaborarea modelului care face obiectul acestei lucrări, se consideră schema complexă formată din stadiile eterogene $1, 2, \ldots, N$ (fig. 1) interconectate prin fluxuri de materiale constituite din componentul oarecare i.

Stadiile pot reprezenta componente ale procesului (faze de conversie, de distilare, de absorbţie, de extracţie etc.) sau oricare diviziune reală sau arbitrară a procesului, care este aplicabilă problemei.

Numerotarea stadiilor se face, ţinînd seama de scopul urmărit, în ordinea desfăşurării procesului tehnologic.

Oricare stadiu poate fi alimentat cu fluxuri de materiale care constituie materii prime proaspete, produse rezultate de la celelalte stadii (produse intermediare) şi produse recirculate.

Din oricare stadiu pot rezulta fluxuri de materiale care constituie produse finite, produse intermediare şi produse recirculate.

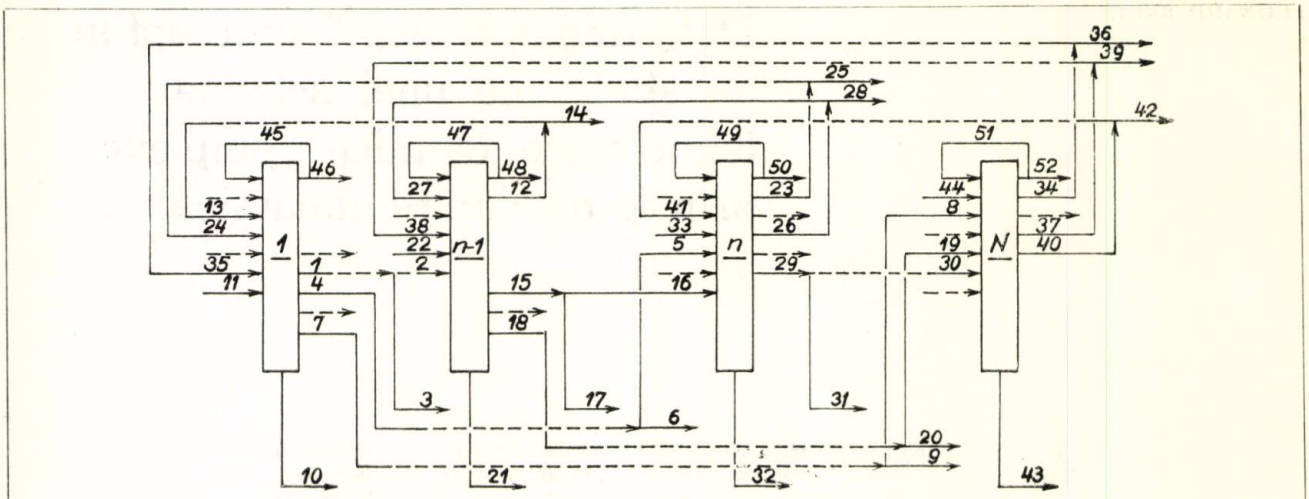


Fig. 1. Schemă tehnologică chimică complexă:

$\underline{1}, \underline{2}, \ldots, \underline{N}$ — stadii ale schemei; $1 - g_{i\,(1\ n-1)}$;
$2 - b_{i\,(1\ n-1)}\, g_{i\,(1\ n-1)}$; $3 - (1 - b_{i\,(1\ n-1)})\, g_{i\,(1\ n-1)}$;
$4 - g_{i\,(1\ n)}$; $5 - b_{i\,(1\ n)}\, g_{i\,(1\ n)}$; $6 - (1 - b_{i\,(1\ n)})\, g_{i\,(1\ n)}$;
$7 - g_{i\,(1\ N)}$; $8 - b_{i\,(1\ N)}\, g_{i\,(1\ N)}$; $9 - (1 - b_{i\,(1\ N)})\, g_{i\,(1\ N)}$;
$10 - p_{i\,(1)}$; $11 - f_{i\,(01)}$; $12 - g_{i\,(n-1\ 1)}$; $13 - b_{i\,(n-1\ 1)}\, g_{i\,(n-1\ 1)}$;
$14 - (1 - b_{i\,(n-1\ 1)})\, g_{i\,(n-1\ 1)}$; $15 - g_{i\,(n-1\ n)}$;
$16 - b_{i\,(n-1\ n)}\, g_{i\,(n-1\ n)}$; $17 - (1 - b_{i\,(n-1\ n)})\, g_{i\,(n-1\ n)}$;
$18 - g_{i\,(n-1\ N)}$; $19 - b_{i\,(n-1\ N)}\, g_{i\,(n-1\ N)}$;
$20 - (1 - b_{i\,(n-1\ N)})\, g_{i\,n-1\ N)}$; $21 - p_{i\,(n-1)}$; $22 - f_{i\,(0\ n-1)}$;
$23 - g_{i\,(n\ 1)}$; $24 - b_{i\,(n\ 1)}\, g_{i\,(n\ 1)}$; $25 - (1 - b_{i\,(n\ 1)})\, g_{i\,(n\ 1)}$;
$26 - g_{i\,(n\ n-1)}$; $27 - b_{i\,(n\ n-1)}\, g_{i\,(n\ n-1)}$;
$28 - (1 - b_{i\,(n\ n-1)})\, g_{i\,(n\ n-1)}$; $29 - g_{i\,(n\ N)}$;
$30 - b_{i\,(n\ N)}\, g_{i\,(n\ N)}$; $31 - (1 - b_{i\,(n\ N)})\, g_{i\,(n\ N)}$; $32 - p_{i\,(n;)}$
$33 - f_{i\,(0\ n)}$; $34 - g_{i\,(N\ 1)}$; $35 - b_{i\,(N\ 1)}\, g_{i\,(N\ 1)}$;
$36 - (1 - b_{i\,(N\ 1)})\, g_{i\,(N\ 1)}$; $37 - g_{i\,(N\ n-1)}$;
$38 - b_{i\,(N\ n-1)}\, g_{i\,(N\ n-1)}$; $39 - (1 - b_{i\,(N\ n-1)})\, g_{i\,(N\ n-1)}$;
$40 - g_{i\,(N\ n)}$; $41 - b_{i\,(N\ n)}\, g_{i\,(N\ n)}$; $42 - (1 - b_{i\,(N\ n)})\, g_{i\,(N\ n)}$;
$43 - p_{i\,(N)}$; $44 - f_{i\,(0\,N)}$; $45 - g_{i\,(11)}$; $46 - g_{i\,(10)}$; $47 - g_{i\,(n-1\ n-1)}$;
$48 - g_{i\,(n-1\ 0}$; $49 - g_{i\,(nn)}$; $50 - g_{i\,(n0)}$; $51 - g_{(NN)}$; $52 - g_{i\,(N0\cdot)}$

Deoarece stadiile sînt interconectate prin fluxurile de materiale care constituie produsele intermediare, decizia de distribuire a unui flux de materiale rezultat dintr-un stadiu la un alt stadiu trebuie să se ia în concordanţă cu criteriul de optimizare considerat.

În conformitate cu principiul de optimizare a programării dinamice, funcţia obiectiv exprimînd beneficiul maxim care poate fi obţinut de la procesul reprezentat prin schema constituită din stadiile $1,2,\ldots,n$ este:

$$f_n(S_n) = \max_{X(n(v))} \Bigg[\sum_i \sum_{j=1}^{n-1} v_{pi(j)}\,(p_{i\,(j)\,(n\,(v))} - p_{i\,(j)\,(n-1\,(\mathrm{opt}))}) + \sum_i \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{N} v_{gi\,(jj')}\,((1 - b_{i\,(jj')})\, g_{i\,(jj')\,(n(v))} - (1 - b_{i\,(jj')})\, g_{i\,(jj')\,(n-1\,(\mathrm{opt}))} - \sum_{j=1}^{n-1} v'_{\Sigma g i\,(j)} \Big(\sum g_{i(j)\,(n(v))} - \sum g_{i(j)\,(n-1\,(\mathrm{opt}))} \Big) - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k(jj)} v'_{\Sigma g i(jj)\,k(jj)} \Big(\sum g_{i(jj)\,k(jj)\,(n(v))} - \sum g_{i(jj)\,k(jj)\,(n-1\,(\mathrm{opt}))} \Big) - \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{j'=1}^{j-1} \sum_{k(jj')} v'_{\Sigma g i\,(jj')\,k(jj')} \Big(\sum b_{i(jj')}\, g_{i(jj')\,k(jj')\,(n(v))} - \sum b_{i(jj')}\, g_{i(jj')\,k(jj')\,(n-1\,(\mathrm{opt}))} \Big) - \sum_i \sum_{j=1}^{n-1} v_{fi\,(oj)}\,(f_{i\,(oj)\,(n\,(v))} - f_{i(oj)\,(n-1\,(\mathrm{opt}))}) + \sum_i v_{pi(n)}\, p_{i(n)\,(n(v))} + \sum_i \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq n}}^{N} v_{gi(nj')}\,(1 - b_{i(nj')})\, g_{i(nj')\,(n(v))} - v'_{\Sigma gi(n)} \sum g_{i(n)\,(n(v))} - \sum_{k(nn)} v'_{\Sigma gi(nn)\,k(nn)} \sum g_{i(nn)\,k(nn)\,(n(v))} - \sum_{j'=1}^{n-1} \sum_{k(nj')} v'_{\Sigma gi(nj')\,k(nj')} \sum b_{i(nj')}\, g_{i(nj')\,k(nj')\,(n(v))} - \sum_i v_{fi(on)}\, f_{i(on)\,(n(v))} + f_{n-1\,(\mathrm{opt})}(S_{n-1}) \Bigg] \qquad (1)$$

$i = A, B, \ldots, W$; $k(jj)$, $k(jj')\,k(nn)$, $k(nj') = 1,2,\ldots$;
$v = 1, 2, \ldots$

S_n, S_{n-1} este starea sistemului corespunzătoare schemei formate din stadiile $1,2,\ldots,n$, respectiv $1,2,\ldots,n-1$, caracterizată prin debitele de component care rezultă din stadii şi constituie produsele intermediare;

$X(n(v))$ — variabilele de decizie care determină performanţele schemei formate din stadiile $1,2,\ldots,n$;

$p_{i(j)}$, $(1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')}$, — debitul de component i care rezultă din stadiul oarecare j ($j = 1, 2,\ldots,n$) şi constituie produsul finit, respectiv care alimentează un alt stadiu oarecare j' ($j' = 1,2,\ldots N$; $j' \neq j$) şi constituie produsul intermediar;

$f_{i(oj)}$ — debitul de component i care alimentează stadiul j şi constituie materia primă proaspătă;

$\Sigma g_{i(j)}$ — debitul total de componenţi i care alimentează stadiul j;

$\Sigma g_{i(jj)\,k(jj)}$, $\Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj')\,k(jj')}$ — debitul fluxului de materiale $k(jj)$, respectiv $k(jj')$, constituit din componenţi i, care rezultă din stadiul j şi este recirculat, respectiv, care alimentează stadiul j';

$v_{pi(j)}$, $v_{gi(jj')}$, $v_{fi(oj)}$ — preţul de vînzare al unităţii de debit $p_{i(j)}$, respectiv, $(1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')}$, şi $f_{i(oj)}$;

$v'_{\Sigma g i(j)}$ — cheltuielile de exploatare în stadiul j pentru unitatea de debit $\Sigma g_{i(j)}$;

$v'_{\Sigma g i(jj)\,k(jj)}$, $v'_{\Sigma g i(jj')\,k(jj')}$ — cheltuielile suplimentare pentru recircularea unităţii de debit a fluxului de materiale $\Sigma g_{i(jj)\,k(jj)}$, respectiv, $\Sigma g_{i(jj')\,k(jj')}$;

$f_{n-1\,(\mathrm{opt})}(S_{n-1})$ — beneficiul maxim care poate fi obţinut de la procesul reprezentat prin schema formată din stadiile $1,2,\ldots,n-1$, în varianta optimă.

Indicele $n(v)$ se referă la varianta v de analiză a schemei formate din stadiile 1,2,..,n, din punctul de vedere al structurii schemei şi/sau al performanţelor stadiului n.

Diferitele variante de analiză se obţin, de exemplu, prin atribuirea valorii zero debitelor unor fluxuri de materiale care alimentează stadiul n sau care rezultă din acesta, sau varierea, între limitele admise, a valorilor unor parametri ai stadiului n.

Indicele n—1 (opt) se referă la varianta (optimă) care corespunde valorii maxime a funcţiei $f_{n-1}(S_{n-1})$.

Restricţiile modelului sînt constituite din ecuaţiile bilanţului de materiale al schemei formate din stadiile 1,2,...,n.

În conformitate cu o lucrare anterioară [11] şi considerînd pentru simplificare $a_{i(j)} = 1$ şi $i = i'$, acestea sînt:

$$\sum g_{i(j)} = g_{A(j)} + g_{B(j)} + \ldots + g_{W(j)} \qquad (2.r)\ T,S$$
$$i = A, B, \ldots, W;\ j = 1,2,\ldots,n$$

$$g_{i(j)} = f_{i(oj)} + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{n} b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \qquad (2.s)T,S$$
$$i = A, B, \ldots, W;\ j = 1, 2, \ldots, n$$

$$g_{i(jj)} = b_{i(jj)}\, c_{i(jj)} \sum g_{i(j)} \qquad (2.t)\ T$$
$$= b_{i(jj)}\, c^{+}_{i(jj)}\, g_{i(j)} \qquad (2.t)\ S$$
$$i = A, B, \ldots, W;\ j = 1,2,\ldots,n$$

$$g_{i(jo)} = (1 - b_{i(jj)})\, c_{i(jj)} \sum g_{i(j)} \qquad (2.u)\ T$$
$$= (1 - b_{i(jj)})\, c^{+}_{i(jj)}\, g_{i(jj)} \qquad (2.u)\ S$$
$$i = A, B,\ldots W;\ j = 1,.2,\ldots n$$

$$g_{i(jj')} = b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} + (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} = c_{i(jj')} \sum g_{i(j)} \qquad (2.v)\ T$$
$$= c^{+}_{i(jj')}\, g_{i(j)} \qquad (2.v)\ S$$
$$i = A, B,\ldots,W;\ j = 1, 2,\ldots,n;\ j' = 1, 2,\ldots,N$$

$$b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} = 0 \qquad (2.v')\ T,S$$
$$i = A, B,\ldots,W;\quad j = 1, 2,\ldots,n;\quad j' = n+1,\ n+2,\ldots,N$$

$$p_{i(j)} = c_{i(j)} \sum g_{i(j)} \qquad (2.z)\ T$$
$$= c^{+}_{i(j)}\, g_{i(j)} \qquad (2.z)\ S$$
$$i = A, B,\ldots,W;\ j = 1, 2,\ldots,n$$

$$h_{i(j)} \sum g_{i(j)} = g_{i(j)} \qquad (2.w)\ T$$

$$h^{+}_{i(j)}\, g_{i(j)} = f_{i(oj)} \qquad (2.w)\ S$$
$$i = A, B,\ldots,W;\ j = 1, 2,\ldots,n$$

Ecuaţiile notate cu T se referă la stadiul de transformare (conversie), iar cele notate cu S, la stadiul de separare (distilare, absorbţie, desorbţie, extracţie etc.).

$c_{i(jj)} = g_{i(jj)}/b_{i(jj)} \Sigma g_{i(j)}$, $c^{+}_{i(jj)} = g_{i(jj)}/b_{i(jj)}\, g_{i(j)}$ este fracţia de transformare, respectiv fracţia de separare a amestecului de componenţi i, respectiv a componentului i care alimentează stadiul j în component i maxim posibil a fi recirculat;

$c_{i(jj')} = g_{i(jj')}/\Sigma g_{i(j)}$, $c_{i(j)} = p_{i(j)}/\Sigma g_{i(j)}$ — fracţia de transformare a amestecului de componenţi i care alimentează stadiul j în component i maxim posibil a alimenta stadiul j', respectiv în component i care constituie produs finit;

$c^{+}_{i(jj')} = g_{i(jj')}/g_{i(j)}$, $c^{+}_{i(j)} = p_{i(j)}/g_{i(j)}$ — fracţia de separare a componentului i care alimentează stadiul j în component i maxim posibil a alimenta stadiul j', respectiv în component i care constituie produs finit;

$b_{i(jj)} = g_{i(jj)}/g_{i(jj)} + g_{i(jo)}$ — randamentul de recirculare a componentului i care rezultă din stadiul j;

$b_{i(jj')} = b_{i(jj')}\, g_{i(jj')}/g_{i(jj')}$ — factorul de distribuţie a componentului i care rezultă din stadiul j la stadiul j';

$h_{i(j)} = g_{i(j)}/\Sigma g_{i(j)}$, $h^{+}_{i(j)} = f_{i(oj)}/g_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i şi cantitatea amestecului total de componenţi i care alimentează stadiul j, respectiv raportul dintre cantitatea de component i care constituie materia primă proaspătă şi cantitatea de component i care alimentează stadiul j.

Respectînd condiţia ca numărul de variabile să fie egal cu numărul de ecuaţii, sistemul de ecuaţii (2.r)—(2.w) poate fi rezolvat prin metodele obişnuite de rezolvare a sistemelor de n ecuaţii liniare cu n necunoscute (de exemplu, prin metoda Newton).

Soluţiile sistemelor de ecuaţii (2.r)—(2.w) corespunzătoare variantelor considerate, împreună cu soluţia sistemului de ecuaţii similar pentru schema formată din stadiile 1,2,...,n—1, în varianta optimă şi cu valoarea funcţiei obiectiv $f_{n-1\,(opt)}\, S_{n-1}$), permit determinarea valorii maxime a funcţiei obiectiv pentru schema formată din stadiile 1,2,...,n, conform ecuaţiei (1).

Aplicînd succesiv ecuaţiile (1) şi (2.r)—(2.w) la schema formată din stadiile 1, 1,2, 1,2,3,..., 1,2,...,N, se determină valoarea maximă a funcţiei obiectiv respectivă şi, corespunzător acesteia, numărul optim de stadii ale schemei.

În partea a II-a a lucrării va fi prezentat un exemplu de aplicare a modelului constituit din ecuaţiile (1) şi (2.r)—(2.w) la o schemă tehnologică chimică complexă formată dintr-un stadiu de reacţie chimică şi trei stadii de rectificare.

Bibliografie

1. Aris, R., Rudd, D. F. şi Amundson, N. R. Chem. Eng. Sci., *12*, 1960, p. 88.
2. Rudd, D. F. şi Blum, E. D. Chem. Eng. Sci., *17*, 1962, p. 277.
3. Mitten, L. G. şi Nemhauser, G. L. Chem. Eng. Progr., *59*, 1963, p. 52.
4. Aris, R., Nemhauser, G. L. şi Wilde, D. J. Amer. Inst. Chem. Engineers J., *10*, 1964, p. 913.
5. Katz, S. Ing. Eng. Chem. Fundamentals, *1*, 1962, p. 226.
6. Beveridge, G. S. G. şi Schechter, R. S. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, *4*, 1965, p. 257.
7. Fan, L. T., Erickson, L. E., Sucher, R. W. şi Mathad, G. S. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., *4*, 1965, p. 431.
8. Wang, C. S. şi Fan, L. T. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, *3*, 1964, p. 38.
9. Nishida, N., Ichikawa, A. şi Tazaki, E. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., *13*, 1974, p. 209.
10. Nagiev, M. F. Uchenie o retsirkulatsinoykh protsesakh v khimicheskoi tekhnologii, Azgosizdat, Baku, 1965.
11. Badea, L. Rev. Roumaine Chim., *20*, 1975, p. 1 001.

* * *

VALERIU JUMANCA

Distilarea și rectificarea amestecurilor prin vaporizări adiabate și condensări succesive

D.C. 66.048.34;547.339.211

Some techniques worked out are presented as well as some theoretical considerations, the relations for the technical calculus suggested by the author and some apparatus operative data. The distillation technique is industrially applied to the recovery of acrylonitrile from residual waters and the rectification one is in a pilot stage.

Distilarea diferențială prin vaporizare adiabată

Distilarea prin vaporizare adiabată [1] se caracterizează prin aceea că sistemul dispune anticipat de întreaga cantitate de energie necesară pentru separare. Vaporizarea are loc în acest caz practic instantaneu și în consecință adiabatic, pe seama disponibilului caloric, ΔH[2], format prin încălzire, respectiv supraîncălzire * și ea poate fi realizată în echilibru sau diferențial. În cazul amestecurilor lichide binare încălzite, respectiv supraîncălzite, cantitatea vaporizată diferențial sau în echilibru prin expandare, respectiv cantitatea de distilat, se poate calcula cu destulă exactitate cu ajutorul relației (1) [2]:

$$L_i - L_f = \frac{L_i \Delta H}{y_1 r^{I} + (1 - y_1) r^{II}} \qquad (1)$$

Ecuațiile (2) [2] și, respectiv, (4) propuse pentru calculele tehnice la distilarea diferențială prin vaporizare adiabată rezultă din ecuația lui R a y l e i g h, în care L_i și L_f, reprezentînd cantitățile inițiale și finale de lichid în fierbere, sînt substituite cu ΔH, din relația (1).

$$\ln \frac{1}{1 - \dfrac{\Delta H}{y_1 r^{I} + (1 - y_1) r^{II}}} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x} \qquad (2)$$

în care:

L_i; L_f reprezintă cantitățile inițiale și finale de lichid în fierbere, respectiv cantitățile de lichid la încălzire, respectiv supraîncălzire și după expandare, kg, respectiv kg/h în cazul distilării în echilibru;

x; y — compoziția în component ușor volatil a amestecului lichid binar în fierbere, respectiv compoziția în component ușor volatil a vaporilor în echilibru cu amestecul lichid binar, fracții de masă;

x_i; x_f — concentrațiile inițiale și finale de component ușor volatil în amestecul lichid binar, fracții de masă;

ΔH — disponibilul caloric, respectiv diferența dintre entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura de încălzire, respectiv supraîncălzire, și entalpia amestecului lichid binar cu aceeași compoziție, la temperatura de fierbere corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, J/kg.

r^{I}; r^{II} — căldurile latente de vaporizare ale componentului ușor volatil și greu volatil la temperatura medie de vaporizare calculată de pe curba t—x pentru x_i și x_f, la presiunea la care are loc expandarea, J/kg;

y_1; $(1-y_1)$— concentrațiile componentului ușor volatil și greu volatil în distilat, fracții de masă.

Căldura sensibilă pe seama căreia are loc vaporizarea adiabată este în acest caz anticipat definită prin disponibilul caloric ΔH ceea ce permite obținerea unor relații de calcul relativ simple.

Calculul temperaturii de încălzire, respectiv supraîncălzire și al compoziției distilatului

La obținerea formulelor pentru calculele tehnice s-au utilizat relațiile (1), (2) și bilanțul de materiale (*a*), din care rezultă formula (3) [3], pentru calculul concentrației componentului ușor volatil în distilat, și ecuația (4), funcție de disponibilul caloric, căldurile latente de vaporizare și concentrațiile inițiale și finale ale amestecului lichid binar:

$$L_i\, x_i = L_f x_f + (L_i - L_f)\, y_1 \qquad (a)$$

$$y_1 = \frac{x_i r^{II} + x_f (\Delta H - r^{II})}{(x_i - x_f)(r^{II} - r^{I}) + \Delta H} \qquad (3)$$

* Utilizat în sensul de încălzire a amestecurilor lichide închise sub presiune la o temperatură mai înaltă decît temperatura lor de fierbere la presiune normală.

$$\ln \frac{r^{II} - x_f\,(r^{II} - r^{I})}{r^{II} - x_i\,(r^{II} - r^{I}) - \Delta H} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x} \qquad (4)$$

Ecuația (4) permite calculul disponibilului caloric funcție de concentrațiile x_i și x_f. Valoarea temperaturii de încălzire sau supraîncălzire necesară pentru formarea disponibilului caloric respectiv se obține cu ajutorul formulei (7), care derivă din relațiile (5) și (6):

$$\Delta H = H_{T_s} - H_{T_v} \qquad (5)$$

respectiv:

$$\Delta H = \left[x_i C^{I}_{p_{T_s}} T_s + (1 - x_i)\, C^{II}_{p_{T_s}} T_s\right] - \left[x_i C^{I}_{p_{T_v}} T_v + (1 - x_i)\, C^{II}_{p_{T_v}} T_v\right]$$

în care:

H_{T_s} este entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura de încălzire, respectiv supraîncălzire, J/kg;

H_{T_v} — entalpia amestecului lichid binar cu compoziția x_i la temperatura de fierbere corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, J/kg;

T_s; T_v — temperatura de încălzire sau supraîncălzire a amestecului lichid binar cu conținutul de component ușor volatil x_i, respectiv temperatura de fierbere a amestecului lichid binar cu aceeași compoziție, corespunzătoare presiunii la care are loc expandarea, °C;

C_p^{I}; C_p^{II} — căldurile specifice ale componenților ușor și respectiv greu volatil, J/kg grd.

Pentru procesul de încălzire, respectiv supraîncălzire a amestecului lichid binar cu compoziția x_i, de la temperatura T_v la temperatura T_s, se poate scrie relația:

$$\frac{H_{T_s}}{H_{T_v}} = K \frac{T_s}{T_v} \qquad (6)$$

respectiv:

$$T_s = \frac{T_v(\Delta H + H_{T_v})}{K\, H_{T_v}} \qquad (7)$$

Constanta de proporționalitate se calculează din relația (6) pentru valori ale temperaturilor T_s și T_v date din domeniile de lucru.

Distilarea discontinuă, diferențială prin vaporizare adiabată, s-a realizat practic cu ajutorul unui recipient de presiune, prevăzut cu un sistem de încălzire, un separator de picături și un condensator. Expandarea rapidă a amestecului lichid supraîncălzit are loc prin intermediul unui sistem electromagnetic de deschidere. Secțiunea traseului de vapori s-a dimensionat la viteze minime ale acestora, pentru a se evita antrenarea lichidului dispersat la expandare.

În tabelul 1 sînt redate rezultatele experimentale comparativ cu cele obținute din calcul. Expandările s-au făcut la presiunea normală. Nu s-a realizat o separare totală a fazei lichide de faza de vapori.

Distilarea în echilibru prin vaporizare adiabată

Caracteristica cea mai importantă a procedeului de distilare în echilibru prin încălzire, respectiv supraîncălzire — expandare — condensare [4], constă în realizarea practic instantanee, a vaporizării și a echilibrelor termodinamice lichid — vapori la nivelul duzelor de expansiune [2]. În figura 3 se prezintă o instalație-pilot de distilare continuă în echilibru prin procedeul de supraîncălzire — expandare — condensare. Vaporizarea are loc la nivelul duzei cu secțiune circulară și deschidere conică de expandare, iar jetul de expansiune format din lichid fin dispersat și vapori care sînt antrenați de lichid este distribuit în pîlnia cu nivel de lichid sau tangent la o suprafață curbată (fig. 2), unde odată cu scăderea vitezei jetului de expansiune se reomogenizează faza lichidă și se separă faza de vapori. Pentru volume reduse de expandare, cazul aparatului de rectificare prin expandări — condensări — succesive prezentat în figura 4, s-au utilizat sisteme mai complexe pentru diminuarea vitezei jetului de expansiune și separare a fazelor.

Formula de calcul pentru disponibilul caloric la distilarea în echilibru prin procedeul de încălzire, respectiv supraîncălzire — expandare — condensare, rezultă din bilanțul de materiale (*a*), relația (1) și, respectiv relația, (8);

$$\frac{\Delta H}{y_1 r^{I} + (1 - y_1)\, r^{II}} = \frac{x_i - x_f}{y_1 - x_f} \qquad (8)$$

$$\Delta H = \frac{(x_i - x_f)\,[y_1 r^{I} + (1 - y_1)\, r^{II}]}{y_1 - x_f} \qquad (9)$$

Tabelul 1

Apă — acetonă						
experimental				calculat		
x_i	T_s, °C	x_f	y_1	K	y_1	T_s, °C
0,368	107	0,172	0,902	1,011	0,970	104
Benzen — acetonă						
0,352	160	0,165	0,440	1,186	0,480	165

Tabelul 2

Apă — acetonă						
experimental				calculat		
x_i	T_s, °C	x_f	y_1	K	y_1	T_s, °C
0,308	138	0,102	0,760	1,026	0,777	136,8
Benzen — acetonă						
0,301	146	0,202	0,386	1,186	0,394	151

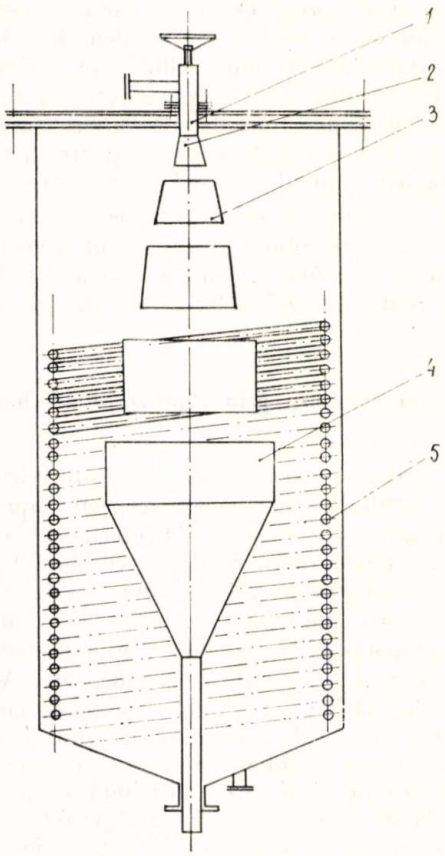


Fig. 1

Temperatura de supraîncălzire se poate calcula cu destulă exactitate cu relaţia (7), iar concentraţia componentului uşor volatil în distilat y_1 se obţine de pe curbele de echilibru lichid — vapori, respectiv din ecuaţia echilibrului lichid — vapori.

În tabelul 2 sînt redate rezultatele experimentale comparativ cu cele obţinute din calcul. Expandările s-au făcut la presiunea normală.

Aparate de expandare — condensare

Din punct de vedere funcţional s-au construit două tipuri de aparate: aparate care realizează procesele de expandare, separare a fazelor, colectare a fazei lichide şi condensare în acelaşi volum, şi aparate cu volum de condensare separat de volumul de captare a fazei lichide.

În figura 1 se prezintă un aparat de expandare — condensare cilindric care realizează procesele de expandare, captare a fazei lichide şi condensare în acelaşi volum. La acest aparat, pentru separarea fazei lichide dispersate de faza de vapori sînt prevăzute limitatoare de jet *3*, între duza *1*, cu secţiune inelară reglabilă şi deschidere conică de expansiune distribuitorul de jet *2* şi pîlnia colectoare cu nivel de lichid *4*, pentru faza lichidă. Condensarea are loc la nivelul serpentinelor *5*. Aparatul construit la o capacitate de 3 500—6 000 l/h amestecuri lichide supraîncălzite a permis separarea practic totală a fazei de vapori de faza lichidă.

În figura 2 este redat un aparat de expandare — condensare semicilindric, cu volum de condensare separat de volumul de captare a fazei lichide, format din: colector de fază lichidă cu flanşă cu dublă înclinaţie în direcţia laterală şi în jos *1*, pentru bateria de duze circulare cu deschidere conică de expansie *4*, hotă de expandare *2*, şi condensator *3*. Aparatul, construit la capacitatea de 3 500—6 000 l/h amestecuri lichide supraîncălzite, a permis de asemenea separarea practic totală a fazei de vapori de faza lichidă. Un aparat de acest tip, cu volume separate de condensare şi colectare a fazei lichide şi cu baterii de duze de expansiune a fost realizat la scară industrială, 40 m³/h, la performanţele scontate, pentru recuperarea acrilonitrilului şi a lactonitrilului din apele reziduale de la fabricarea acrilonitrilului din acid cianhidric şi acetilenă.

În ceea ce priveşte dimensionarea duzelor de expansiune, trebuie menţionat faptul că secţiunea efectivă de trecere a lichidului supraîncălzit este mai mică decît secţiunea duzei. Această micşorare se datoreşte faptului că la nivelul duzei are loc o destindere bruscă a lichidului supraîncălzit de la presiunea de alimentare a duzei la presiunea din aparatul de expandare — condensare, cu vaporizare practic totală. Micşorarea secţiunii de trecere este funcţie de compoziţia amestecului lichid şi a disponibilului caloric. Pentru evitarea vaporizării înainte de duză trebuie avut în vedere raportul dintre secţiunea conductei de alimentare şi secţiunea duzei şi, respectiv, presiunea de alimentare.

Distilarea prin vaporizare adiabată în trepte

Procedeul s-a experimentat cu bune rezultate, la unele distilări azeotropice, de exemplu la separarea acrilonitrilului din apele de absorbţie. În cazul apelor de absorbţie de la sinteza acrilonitrilului din acid cianhidric şi acetilenă, distilarea prin procedeul de supraîncălzire — expandare — condensare se poate face în două trepte: prima treaptă de supraîncălzire a apelor de absorbţie la 105—120°C, pentru separarea

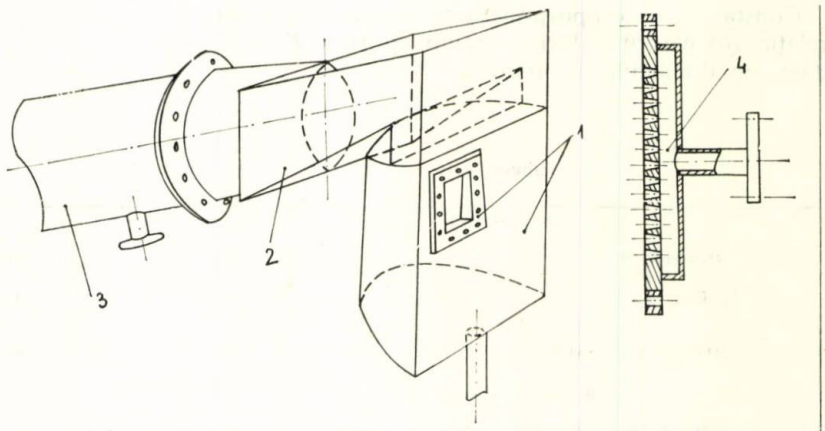


Fig. 2

Tabelul 3

SEPARAREA ACRILONITRILULUI (ACN) ŞI A LACTONITRILULUI (CN^-) DIN APELE DE ABSORBŢIE PRIN PROCEDEUL DE SUPRAÎNCĂLZIRE — EXPANDARE — CONDENSARE ÎN DOUĂ TREPTE

Treapta I

Ape de absorbţie — compoziţie, g/l	Temperatura de supraîncălzire, °C	Presiunea, at	Reziduu compoziţie, g/l	Distilat compoziţie	
				fază apoasă, g/l	fază organică, g/l
ACN .....20,1 CN^- 2,30	120	6	ACN .....4,30 CN^- 1,10	ACN .....65 CN^- 6,70	ACN .....(85%) CN^- 47
Debite: l/h					
203	—	—	183	16,8	3,2

Treapta a II-a

Reziduu treapta I, compoziţie, g/l	Temperatura de supraîncălzire, °C	Presiunea, at	Reziduu compoziţie, g/l	Distilat compoziţie, g/l
ACN .....4,30 CN^- 1,10	170—180	10—12	ACN .....0,30 CN^- 0,22	ACN .....28,2 CN^- 6,5
Debite : l/h				
183	—	—	157,4	25,6

azeotropului acrilonitril — apă (88% acrilonitril — 12% apă, temperatura de fierbere 71°C), şi a doua treaptă de supraîncălzire la 170—180°C a reziduului de la prima treaptă de expandare — condensare, pentru separarea avansată a lactonitrilului şi acrilonitrilului [4].

În continuare în figura 3, se prezintă fluxul tehnologic la un pilot cu capacitatea de 200 l/h ape de absorbţie. Apele de absorbţie din rezervorul colector *1* sînt trimise cu pompa *2*, la o presiune mai mare decît cea strict necesară pentru menţinerea amestecului în fază lichidă, în schimbătorul de căldură *3*, unde se supraîncălzesc la 120°C, după care sînt expandate prin duza cu secţiune circulară şi deschidere conică de expansiune *4*, în aparatul de expandare — condensare *5*. Distilatul este trecut în vasul separator *6*, unde se separă acrilonitrilul de apă. Reziduul de la prima expandare este trecut în rezervorul *7*, de unde cu pompa de presiune *8* este trimis la schimbătorul de căldură *9*, unde se supraîncălzeşte la 170—180°C,

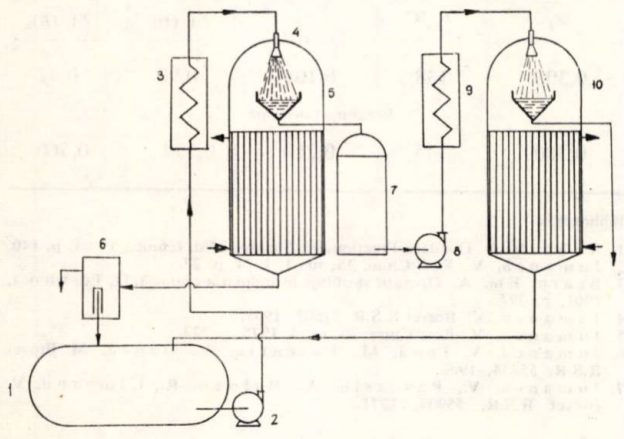


Fig. 3

după care este expandat în aparatul de expandare — condensare *10*.

Procedeul descris prezintă un dublu avantaj faţă de cel actualmente practicat (separarea în coloane de antrenare cu reflux): se elimină înfundările provocate de reacţiile de policondensare şi polimerizare şi se reduce consumul de hipoclorit pentru distrugerea lactonitrilului din apele reziduale cu circa 80% [5].

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute la instalaţia-pilot. Expandările au avut loc la presiunea normală.

Posibilităţi de aplicare

În prezent, procedeul de distilare în echilibru prin supraîncălzire — expandare — condensare se aplică industrial la recuperarea acrilonitrilului din apele reziduale [6] de la fabricarea acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric. În cazul acestei tehnologii acrilonitrilul se separă din soluţii apoase diluate, provenite de la faza de absorbţie a gazelor de sinteză (circa 40 m^3/t de acrilonitril fabricat), soluţii care conţin în medie 2% (1,5—2,5%) acrilonitril, 0,25% (0,2 — 0,3 %) lactonitril, exprimat în ioni cian, şi alţi produşi. Procedeul aplicat pentru separarea produşilor de reacţie din soluţiile apoase de absorbţie constă în antrenarea cu abur a acestora în coloane de antrenare cu reflux. Cu acest procedeu nu se efectuează, însă, o eliminare avansată a lactonitrilului, deoarece lactonitrilul, produs greu volatil (temperatura de fierbere circa 180°C), dar instabil, suferă un proces chimic reversibil de descompunere: în zonele inferioare ale coloanelor şi de reformare în zonele superioare, care este antagonist procesului fizic de separare prin rectificare [5]. Ca urmare, apele reziduale de la antrenare, avînd temperatura de 100°C, conţin în medie 0,13% lactonitril exprimat în CN^- şi 0,045% acrilonitril, produşi foarte nocivi, a căror distrugere este costisitoare. Prin supraîncălzire la

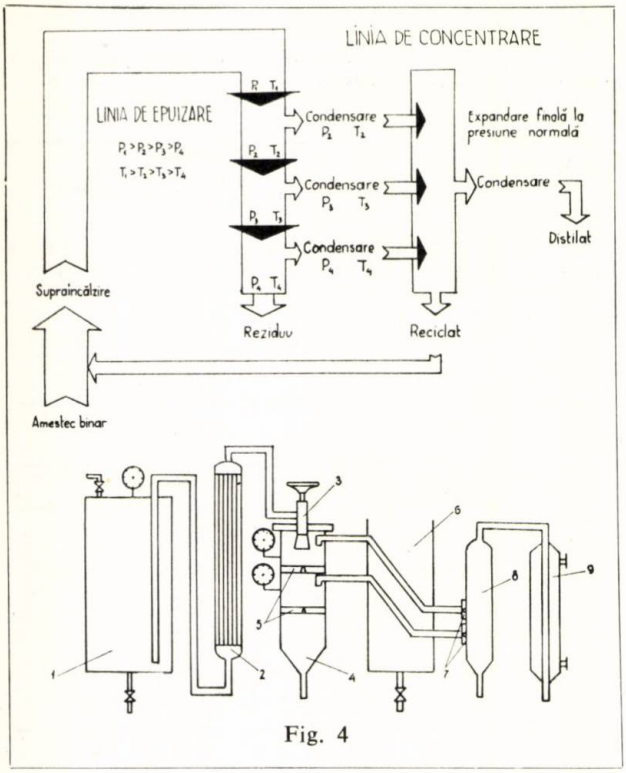


Fig. 4

135°C şi expandare—condensare la presiunea normală, are loc o scădere a concentraţiei acrilonitrilului de circa zece ori şi, respectiv, prin supraîncălzire la 170°C scade concentraţia lactonitrilului de circa cinci ori în apele reziduale. Distilatul în care se regăsesc acrilonitrilul şi lactonitrilul în proporţie de circa 95% şi, respectiv, 80% se reciclează în coloana de antrenare, pentru recuperarea acrilonitrilului, sau este supus unei antrenări în două trepte: prima, pentru separarea acrilonitrilului şi a doua, concomitentă cu alcalinizarea cu hidroxid de sodiu, pentru separarea aldehidei acetice [7,5]. Procedeul poate fi extins şi la alte cazuri similare, prin realizarea unor instalaţii de supraîncălzire — expandare — condensare independente sau cuplate cu instalaţiile de rectificare existente. Procedeul poate fi aplicat, de asemenea, în mod avantajos la unele distilări azeotropice, precum şi la separarea unor amestecuri la care au loc degradări termice sau reacţii chimice secundare.

Rectificarea prin vaporizări adiabate şi condensări succesive

Caracteristica cea mai importantă a procedeului de distilare continuă în echilibru prin supraîncălzire — expandare—condensare, şi anume realizarea practic instantanee a vaporizării şi a echilibrelor termodinamice lichid—vapori, la nivelul duzelor de expansie, oferă posibilitatea rectificării amestecurilor cu viteze mari, prin expandări—condensări succesive ale amestecului supraîncălzit [2] (schema de principiu din fig. 4). Amestecul lichid supraîncălzit, trecînd din treaptă în treaptă de expandare — condensare, se epuizează în componentul uşor volatil. La fiecare treaptă de expandare—condensare se condensează, fără răcire, o fracţiune din cantitatea totală de vapor corespunzătoare disponibilului caloric format la supraîncălzire. Fiecare treaptă a expandării succesive reprezintă un sistem lichid—vapori în echilibru termodinamic şi, deci, un taler teoretic de distilare [2]. Condensatele sînt şi ele supuse unui număr de trepte de expandare—condensare (talere de distilare) în funcţie de compoziţia stabilită pentru distilat. Treapta comună de expandare finală la presiune normală a condensatelor reprezintă primul taler de concentrare, faza lichidă separată la această treaptă împreună cu condensatele de la treptele inferioare de expandare reciclate la supraîncălzire reprezintă, din punct de vedere energetic, refluxul, iar faza de vapori care se condensează reprezintă recepţia [2]. Ca şi la procedeul clasic, rectificarea are loc prin două procese, care decurg simultan: epuizarea şi concentrarea în componentul uşor volatil. În schema de principiu sînt prevăzute trei expandări pe linia de epuizare şi, pentru simplificare, trei expandări pe linia de concentrare.

În cazul procedeului clasic de rectificare, la un număr infinit de talere teoretice refluxul este minim, adică consumul de energie este minim. La rectificarea prin supraîncălzire şi expandări—condensări succesive, consumul de energie este minim cînd numărul de expandări—condensări este infinit. La un număr infinit de expandări—condensări faza lichidă separată pe linia de concentrare şi reciclată la supraîncălzire, R, este cantitativ minimă, şi recepţia în component uşor volatil D este maximă.

În figura 4 este prezentată, alături de schema de principiu, schema simplificată de construcţie a pilotului de rectificare format din: rezervor cu monjusare *1*, schimbător de căldură *2*, duză de expansiune cu secţiune reglabilă *3*, coloană de epuizare *4* cu două trepte de expandare, respectiv două duze de expandare *3* şi *5* superioară, condensator *6*, două duze de expandare pentru condensate *7*, coloană de expandare finală *8*, pentru expandarea condensatelor şi separarea fazei lichide pentru reciclare de faza de vapori şi condensator pentru distilat *9*. Pilotul are o capacitate de rectificare de circa 2 l/min amestecuri. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

Apă — acetonă				
x_i	T_s, °C	x_f	y_1 (D)	y_1 (R)
0,305	138	0,108	0,90	0,42
Benzen — acetonă				
0,300	145	0,210	0,530	0,360

Bibliografie

1. Robu, V. I. Distilare-Fracţionare, Bucureşti Ed. tehnică, 19 63, p. 140.
2. Jumanca, V. Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 27.
3. Bratu, Em. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică, II, Ed. tehnică, 1961, p. 397.
4. Jumanca, V. Brevet R.S.R. 57507, 1969.
5. Jumanca, V. Rev. Chim. 26, nr. 4, 1975, p. 273.
6. Jumanca, V. Igna, M., Pascariu, A., Oancă, M. Brevet R.S.R. 55854, 1968.
7. Jumanca, V., Pascariu, A., Balogh, R., Ulmeanu, V. Brevet R.S.R. 55904, 1971.

* * *

GHEORGHE C. SUCIU
GHEORGHE DUMITRAȘCU

Utilizarea calculatoarelor numerice la proiectarea aparatelor de schimb de căldură

D.C.621.565.934:681.3

Important progress in the design, manufacture and operation of heat exchangers was made possible by the use of computers. This paper illustrates one of the applications of digital computers to the design of shell and tube heat exchangers, taking the pressure drop as a criterion of optimisation.

Schimbătoarele de căldură cu fascicul tubular sînt cele mai frecvent utilizate în industria chimică și petrolieră, costurile lor reprezentînd 10—15% (uneori pînă la 20%) din valoarea totală a utilajelor instalațiilor.

Cu rigla, calculul schimbătoarelor de căldură necesită un volum apreciabil de muncă. Presupunînd datele de bază pentru calcul gata pregătite, timpul necesar alegerii și verificării dimensiunilor unui schimbător de căldură poate varia între 1 și 4 zile, în funcție de experiența proiectantului și de dificultatea cazului respectiv. Calculatoarele numerice (CN) efectuează calculul complet cu alegerea soluției optime în cîteva secunde. În schimb, întocmirea programului pentru CN implică stabilirea algoritmului de calcul, a progamului într-un limbaj convenabil ales, a testării și apoi a executării curente a acestuia. Se consideră că un număr anual de 200—300 de execuții justifică întocmirea unui program de calcul.

În această lucrare se prezintă un program pentru alegerea și verificarea schimbătoarelor de căldură cu fascicul tubular, scris în limbajul FORTRAN IV și executat pe un calculator ELLIOTT 4 100. Acest program poate fi ușor adaptat pentru executarea pe orice calculator care posedă compilatorul FORTRAN, ținînd seamă de restricțiile impuse.

Deși, principial, delimitarea precisă a tipului de schimbător (cu fascicul tubular) și a modului de operare (fără schimbare de fază) restrînge domeniul de aplicabilitate a programului prezentat, de fapt o mare parte din aparatele utilizate în practica curentă se încadrează în acest tip.

Se consideră că este mai convenabil să se elaboreze programe separate pentru domenii mai restrînse decît să se încerce a se elabora un singur program pentru calculul tuturor tipurilor de schimbătoare.

Pentru stabilirea domeniului de aplicabilitate a programelor, se dau în continuare principalele criterii ce trebuie luate în considerare și tipurile generate de ele:

1. Tipul aparatului:

a) schimbătoare cu fascicul tubular, cu sau fără șicane, cu tuburi normale sau nervurate;

b) schimbătoare tub în tub, cu tuburi interioare normale sau cu nervuri longitudinale;

c) răcitoare cu aer cu tuburi cu aripioare;

d) schimbătoare de căldură compacte.

2. Tipul de operare:

a) schimb de căldură fără schimbare de fază (lichide; gaze);

b) condensarea totală a vaporilor care poate include desupraîncălzire și/sau subrăcire. Condensarea se face în interiorul sau în exteriorul tuburilor, cu tuburi dispuse orizontal sau vertical;

c) condensarea parțială a amestecurilor de vapori;

d) vaporizare și fierbere.

3. Modul de formulare a temei:

a) proiectarea unui nou schimbător;

b) evaluarea performanțelor unui schimbător existent.

Din combinarea acestor variante posibile, rezultă un mare număr de cazuri, din care se aleg cele considerate avantajoase programării pentru CN.

Datele necesare calculului. Formularul de date

Datele de bază necesare calculului unui schimbător de căldură sînt de două tipuri:

— date de exploatare privind: debite, temperaturi, presiuni, proprietăți fizice și chimice ale fluidelor etc.;

— date constructive: tipul aparatului, dimensiunile tuburilor, așezarea tuburilor etc.

În plus, pot fi indicate date generale și specificații destinate numai pentru ieșire. Informațiile necesare unui calcul prin program se înscriu într-un formular special întocmit, de tipul celui ilustrat în tabelul 1. Se pot elabora alte formulare în care să se ceară, de exemplu, greutatea și costul aparatului optim. Formularul de date este însoțit de obicei de un ghid pentru completare, conținînd reguli generale de înscriere a valorilor numerice în rubricile specificate. În plus, trebuie cunoscute criteriile de selecționare a tipului de aparat [12, 16], de orientare a agenților termici prin tuburi și manta [12,16] etc.

Tipizarea aparatelor de schimb de căldură cu fascicul tubular

Este economic ca numărul foarte mare de aparate posibile să fie redus la un minim prin întocmirea unei serii de tipuri. Această normare poate fi stabilită și cu ajutorul unui CN utilizînd un program de tipizare [19]. Datele constructive din seria de tipuri sînt aranjate sub forma unui fișier la dispoziția programului, pentru calculul termic și hidraulic al aparatelor. Întocmirea unei serii de tipuri prezintă mari avantaje: economie de timp, fiind necesar un singur calcul de tipizare pentru toată seria; adaptarea cerințelor beneficiarilor la o normare făcută rațional; micșorarea prețului de fabricație. Fișierul cu datele de tipizare necesare programului descris în această lucrare a fost generat cu ajutorul unui program de tipizare [19], executat pe un calculator I.B.M./360. În documentația programului se dau toate indicațiile privitoare la: tipurile de aparate, modul de amplasare a pasurilor prin tuburi, modul de dispunere a tuburilor, șirul de diametre, toleranțele admisibile după standardul TEMA [17], datele de bază, modul de operare a programului etc.

În continuare se specifică principalele caracteristici geometrice luate în considerare în execuția programului de tipizare:

— tipurile de aparate de schimb de căldură: cap flotant, tuburi în U, rigid, rigid cu compensator și „pull through";

— pentru tipurile de tuburi se iau în considerare cele mai uzuale dimensiuni: cu diametre exterioare de 20 și 25 mm;

— amplasarea tuburilor se face în triunghi, pătrat și pătrat rotit;

— diametrele mantalei se tipizează pentru 14 diametre nominale cuprinse între 200 și 1200 mm. Limita inferioară

Tabelul 1

DATE DE BAZĂ

Numele lucrării	Data execuției	Numele aparatului	Numele fluidului	
			manta	tuburi
EXEMPLU	21.07.74	P365—IPH MOTORINA	APA	

Debitul de fluid, kg/h	Temperatura de intrare, °C	Temperatura de ieșire, °C	Densitatea medie, kg/m³	Căldura specifică medie kcal/kg. °C
Prin manta				
98000	130	49	820	0,510
Prin tuburi				
27000	28	43	995	1,000

Conductivitate termică medie, kcal/m.h.°C	Viscozitate cinematică medie, cSt.	ΔP maxim admisibil, kgf/m²	Coeficient de murdărire, m².h. °C/kcal.
Prin manta			
0,1130	3,000	5000,0	0,0004
Prin tuburi			
0,548	0,880	5000,0	0,0002

Sarcina termică, kcal/h	Tipul aparatului 1)	k, estimativ, kcal/m².h.°C	Așezarea tuburilor 2)	Diametrul exterior al tuburilor, m	Grosimea tuburilor, m	Lungimea tuburilor, m	Produsul din tuburi 3)
4050000,0	1	350	2	0,020	0,015	4,88	1

1) 1 — cap flotant
2 — tuburi în U
3 — rigid

2) 1 — triunghi
2 — patrat
3 — patrat rotit

3) 1 — apă
2 — alt lichid
3 — gaze

a diametrului nominal al mantalei rezultă din numărul economic de tuburi în aparat, deoarece pentru dimensiuni mai mici ar putea fi mai avantajos un aparat de tipul tub în tub. Limita superioară a diametrului este influențată de ușurința de fabricare și de manipulare a aparatului, deoarece fasciculele mari în special la aparate cu cap flotant, sînt greu de montat și demontat.

Diametrele se aleg conform STAS 7159/74 care dă șirul de diametre pentru recipiente cilindrice metalice:

$\Phi_e = 219; 273; 324; 356; 406; 457; 508$ mm.

$\Phi_i = 600; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200$ mm.

Numărul de pasuri prin tuburi se ia pentru tipul rigid: 1,2,4,6,8; pentru tipul, cu cap flotant: 2,4,6,8; pentru tipul cu tuburi în U: 2,4.

Fișierul cu seria de tipuri conține un număr de cazuri egal cu:

$$\left[\begin{array}{l}5\text{ tipuri}\\ \text{de aparate}\end{array}\right] \times \left[\begin{array}{l}3\text{ tipuri}\\ \text{de așezare a}\\ \text{tuburilor}\end{array}\right] \times$$

$$\times \left[\begin{array}{l}2\text{ tipuri}\\ \text{de tuburi}\end{array}\right] \times \left[\begin{array}{l}4\text{ diametre}\\ \text{de manta}\end{array}\right] = 420$$

Pe lîngă numărul de tuburi, prin programul de tipizare se calculează și se tipăresc toate datele necesare întocmirii planului de amplasare a tuburilor ca, de exemplu,: modul de amplasare a tuburilor, numărul de tuburi pe fiecare rînd, numărul de tuburi pe fiecare pas, amplasarea tiranților etc.

În afară de caracteristicile geometrice menționate în programul de calcul termic și hidraulic se introduc și următoarele limitări constructive: distanța dintre șicane între D și $D/5$, nu mai mică decît 150 mm; fereastra șicanei între 20 și 40% din secțiunea mantalei; numărul de pasuri în manta se limitează la 1, iar pentru cazurile cînd sînt necesare mai multe pasuri în manta se aleg $2 \div 8$ aparate $1-2$ dispuse în serie.

În continuare se descrie metodologia de alegere a schimbătorului de căldură pe baza datelor de intrare și a fișierului care conține seria de tipuri.

Alegerea aparatului de schimb de căldură

Alegerea unui diametru de manta din seria de tipuri se face cunoscînd următoarele date (tabelul 1): tipul aparatului, dispoziția tuburilor, diametrul exterior al tuburilor, numărul de pasuri prin tuburi, numărul aproximativ de tuburi. Primele trei caracteristici sînt furnizate chiar în datele de bază. Ele se stabilesc cu ușurință prin criteriile indicate în normele de calcul [12,16].

Numărul de pasuri prin tuburi, n_p, se fixează prin program, la începutul calculului, la limita inferioară, urmînd a fi modificat la nevoie prin decizii corespunzătoare. Tot prin program se atribuie pentru început valoarea 1 numărului de schimbătoare în paralel, N_p, iar numărul de schimbătoare în serie, N_s, se va lua conform rezultatelor obținute din calcul lui F_t.

În sfîrșit, numărul aproximativ de tuburi se obține astfel:

— se calculează suprafața aproximativă a aparatului:

$$S_a = \frac{Q}{k_a \cdot \Delta t_m \cdot N_s \cdot N_p} \tag{1}$$

— se calculează suprafața unui tub:

$$S_{1t} = \pi \cdot d \cdot L_t \tag{2}$$

Deci, numărul aproximativ de tuburi necesar va fi:

$$N_a = \frac{S_a}{S_{1t}} \tag{3}$$

În ecuația (1), Δt_m se calculează cu relația:

$$\Delta t_m = \Delta t_{ml} \cdot F_t \tag{4}$$

în care:

$$\Delta t_{ml} = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \dfrac{\Delta t_2}{\Delta t_1}} \tag{5}$$

Se observă că toate variabilele care intervin în ecuațiile (1)—(5) sînt furnizate cu datele de bază sau sînt calculate cu ușurință din acestea, cu excepția factorului de corecție a diferenței medii logaritmice a temperaturii (Ft), pentru a cărui determinare se calculează, în primul rînd, expresiile [9]:

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1}\ ;\ P = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1}; \tag{6}$$

apoi se definește factorul Pn pentru Ns pasuri prin manta astfel:

a) pentru $R = 1$:

$$P_n = \frac{P}{N_s - N_s \cdot P + P}; \tag{7}$$

în acest caz, ecuația lui Ft este:

$$F_t = \frac{1{,}414\left(\dfrac{P_n}{1-P_n}\right)}{ln\left(\dfrac{\dfrac{2}{P_n} - 1 - R + \sqrt{R^2+1}}{\dfrac{2}{P_n} - 1 - R - \sqrt{R^2+1}}\right)} \tag{8}$$

b) pentru $R \neq 1$:

$$P_n = \frac{1 - \left(\dfrac{1-R\cdot P}{1-P}\right)^{\frac{1}{N_s}}}{R - \left(\dfrac{1-R\cdot P}{1-P}\right)^{\frac{1}{N_s}}} \tag{9}$$

și ecuația lui Ft este:

$$F_t = \frac{\dfrac{\sqrt{R^2+1}}{R-1}\cdot \ln\left(\dfrac{1-P_n}{1-R\cdot P_n}\right)}{\ln\left(\dfrac{\dfrac{2}{Pn} - 1 - R + \sqrt{R^2+1}}{\dfrac{2}{Pn} - 1 - R - \sqrt{R^2+1}}\right)} \tag{10}$$

Introducînd valorile lui Pn din ecuațiile (7) și (9) în ecuațiile (8) și, respectiv (10), se obțin formule pentru F_t în funcție de factorii R și P și de numărul de pasuri prin manta, Ns.

Programul testează valoarea lui F_t; dacă F_t este mai mic decît 0,8, se majorează numărul de schimbătoare în serie (echivalent cu majorarea numărului de pasuri prin manta) și se reia calculul lui F_t. De asemenea, se reia calculul lui F_t ori de cîte ori se decide majorarea numărului de schimbătoare în serie pentru a testa sau a respecta anumite condiții impuse.

Rezolvarea ecuațiilor necesită includerea în program a testărilor și a deciziilor necesare pentru a se evita valori nule la numitorul fracțiunilor sau valori negative sub logaritmi. De exemplu, în ecuația (10) o împărțire cu zero apare pentru $R = 1$. În acest caz se calculează Pn cu ecuația (7) și rezultă F_t din ecuația (8).

Dacă:

$$\frac{\dfrac{2}{P_n} - 1 - R + \sqrt{R^2+1}}{\dfrac{2}{P_n} - 1 - R - \sqrt{R^2+1}} < 0$$

se majorează numărul de pasuri prin manta, N_s, și se reia calculul lui F_t [9].

Avînd acum toate datele necesare alegerii schimbătorului tipizat, se identifică diametrul căruia îi corespunde un număr exact de tuburi, N_t, mai mare sau cel puțin egal cu numărul aproximativ de tuburi, Na, calculat cu ecuația (3).

Dacă N_a este mai mic decît numărul exact de tuburi, N_t, al celui mai mic aparat, se obține un mesaj specificînd alegerea unui alt tip de aparat, de exemplu tub în tub.

Cunoscînd numărul exact de tuburi al schimbătorului ales, se poate calcula suprafața totală:

$$S = N_t \cdot S_{1t} \tag{11}$$

Coeficientul general de schimb de căldură de proiectare care trebuie verificat se calculează cu ecuația:

$$k_p = \frac{Q}{S \cdot \Delta t_m \cdot N_p \cdot N_s} \tag{12}$$

În figura 1 se prezintă schema logică generală pentru alegerea unui schimbător de căldură pe baza datelor de intrare și a seriei de tipuri. Performanța aparatului ales urmează să fie stabilită printr-un calcul de verificare pentru condițiile concrete de exploatare.

Criterii de optimizare

La proiectarea unui schimbător de căldură este rațional să se optimizeze dimensiunile părții tubulare și ale mantalei după o valoare limită prestabilită a unei variabile caracteristice. Această valoare limită admisibilă poate fi costul aparatului, rentabilitatea utilizării lui, căderea de presiune, viteza fluidului etc. Pentru a putea optimiza trebuie deci cunoscute variabilele care urmează a fi modificate, precum și domeniul lor de valori.

Pentru a se putea face o afirmație asupra economicității aparatelor proiectate, trebuie să se facă o comparație între costurile totale formate, în esență, din costul aparatului și costurile de exploatare (în special costul energiei). Acest tip de optimizare presupune crearea unor fișiere de date referitoare la costuri și reactualizarea lor. O etapă premergătoare unei astfel de optimizări o reprezintă optimizarea după o valoare-limită impusă unei variabile.

Căderile de presiune maxime admisibile prin tuburi și prin manta sînt prevăzute în datele de bază. Atingerea unor valori ale căderii de presiune cît mai apropiate de valorile maxime constituie, în acest caz, condiția de optimizare. Acest criteriu de optimizare va duce întotdeauna la alegerea unui aparat de schimb de căldură cu suprafață minimă (deci cost minim al utilajului).

Caracteristici geometrice variabile:

Pe partea tubulară se mărește numărul de pasuri prin tuburi pînă se atinge o valoare-limită dată sau pînă cînd se atinge numărul maxim de pasuri rațional. Modul de stabilire a numărului de pasuri minim și maxim pentru fiecare tip de aparat a fost deja arătat.

Pe partea mantalei, calculul este inițiat luînd distanța cea mai mare între șicane corespunzătoare secțiunii maxime a ferestrei șicanei. Micșorarea ferestrei șicanei și corespunzător a distanței dintre șicane se face pînă cînd se obține una dintre valorile-limită date sau pînă cînd nu mai este posibilă o micșorare a lor din motive constructive.

Prin optimizarea după valorile-limită date se îmbunătățesc condițiile de transfer de căldură și, prin aceasta, se realizează suprafețe de schimb de căldură minime. În plus, din cauza vitezelor de curgere mari, tendința de murdărire este redusă, economisindu-se căldură și cheltueli de curățire.

Calculul căderii de presiune prin tuburi

Calculul hidraulic pe partea tubulară începe luînd numărul minim de pasuri prin tuburi. Se calculează mai întîi viteza fluidului prin tuburi, v_t:

$$v_t = \frac{D_t}{\rho_t} \cdot \frac{n_p}{N_t \cdot 0{,}785 d_i^2} \tag{13}$$

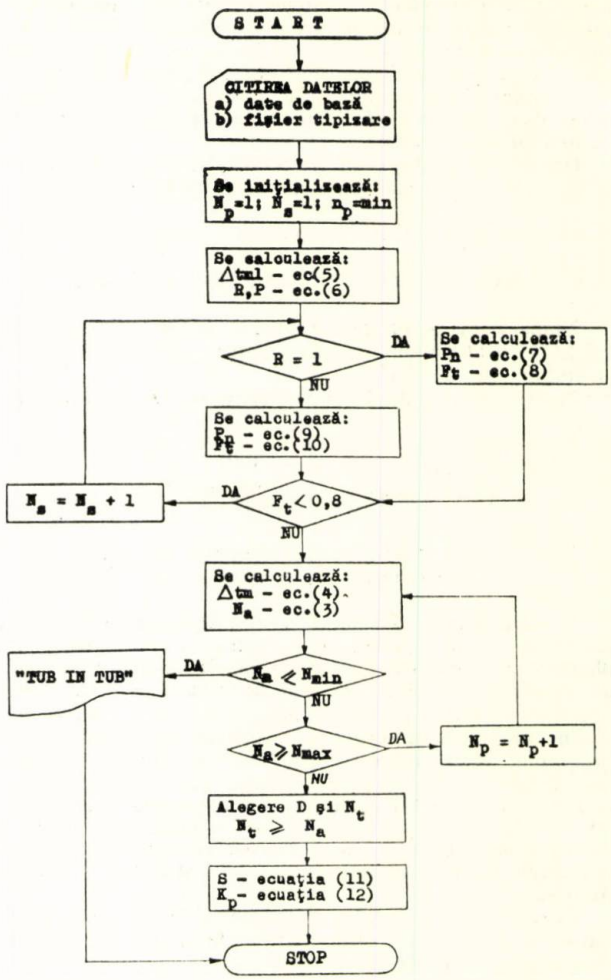


Fig. 1. Alegerea schimbătorului de căldură tipizat.

În cazul în care viteza fluidului este mai mică decît limita minimă admisă, se mărește numărul de pasuri prin tuburi; dacă numărul de pasuri prin tuburi este maxim, se majorează numărul de schimbătoare în serie.

Dacă viteza fluidului este însă mai mare decît viteza maximă admisă, iar numărul de pasuri prin tuburi nu este minim, se micșorează numărul de pasuri, iar dacă acesta este minim, se alege un aparat cu diametrul mai mare.

În cazul în care viteza fluidului se încadrează în limitele admise se trece la calculul numărului Re_t și al căderii de presiune [10]:

$$\mathrm{Re}_t = \frac{d_i \cdot \rho \cdot v_t}{\mu} \tag{14}$$

$$\Delta P_t = \frac{2 \cdot n_p \cdot G_t^2}{\gamma \cdot g} \left(1 + \frac{f \cdot L}{4 d_i}\right) \tag{15}$$

unde:

$$f = \frac{64}{\mathrm{Re}_t}, \text{ pentru } \mathrm{Re}_t < 2300 \tag{16}$$

$$f = 0{,}16\,(\mathrm{Re}_t)^{-0{,}16} \text{ pentru } \mathrm{Re}_t > 2300 \tag{17}$$

În cazul în care ΔP_t este mai mare decît ΔP maxim admisibil, pentru un număr minim de pasuri, se decide mărirea diametrului mantalei; dacă numărul de pasuri nu este minim, se comandă reducerea numărului de pasuri.

Dacă ΔP_t este mai mic decît ΔP maxim admisibil, se trece la optimizarea după valoarea-limită a acestuia din urmă. În acest caz, dacă numărul de pasuri prin tuburi este maxim, acest calcul este terminat și se trece la determinarea coeficientului parțial de schimb de căldură în interiorul tuburilor.

Dacă numărul de pasuri prin tuburi este mai mic decît maximum şi nu a fost în prealabil micşorat din cauza altor limitări, atunci acesta se majorează pentru a ne apropia cît mai mult de limita maximă admisă pentru ΔP_t.

Calculul coeficientului parţial de schimb de căldură în interiorul tuburilor α_i

Pentru calculul lui α_i în program s-a prevăzut cazul curent al curgerii forţate. În funcţie de valoarea numărului Re_t, poate exista unul din regimurile de curgere: laminar, intermediar şi turbulent.

Obţinînd valoarea numărului Re_t cu ecuaţia (14), programul compară această valoare cu valorile ce delimitează regimurile de curgere şi calculează α_i cu ecuaţia corespunzătoare. De asemenea, programul testează dacă fluidul este apa, caz în care α_i se calculează cu ecuaţia (24).

Regimul laminar este caracterizat de valori $Re < 2100$. Pentru lichide organice, soluţii apoase şi gaze, pentru tuburi orizontale şi verticale, α_i se calculează cu relaţia Sieder-Tate [10], [16]:

$$Nu = 1{,}86 \left(Re_t \cdot Pr \cdot \frac{d_i}{l} \right)^{1/3} (\mu/\mu_p)^{0{,}14} \qquad (18)$$

sau:

$$\frac{\alpha_j \cdot d_i}{\lambda} = 1{,}86 \left[\left(\frac{d_i \cdot \rho \cdot v}{\mu} \right) \left(\frac{c_p \cdot \mu}{\lambda} \right) \left(\frac{d_i}{l} \right) \right]^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0{,}14} \qquad (19)$$

Valorile proprietăţilor fizice se iau la temperatura medie sau calorică a fluidului cu excepţia lui μ_p, care se ia la temperatura peretelui corespunzătoare temperaturii medii sau calorice.

Regimul turbulent este caracterizat de valori $Re > 10^4$. Pentru lichide organice, soluţii apoase şi gaze şi pentru tuburi orizontale şi verticale, α_i se calculează cu relaţia Sieder-Tate [10,16]:

$$Nu = 0{,}027\,(Re)^{0{,}8}\,(Pr)^{1/3}\,(\mu/\mu p)^{0{,}14} \qquad (20)$$

sau:

$$\frac{\alpha_i \cdot d_i}{\lambda} = 0{,}027 \left(\frac{d_i \cdot \rho \cdot v}{\mu} \right)^{0{,}8} \left(\frac{c_p \cdot \mu}{\lambda} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0{,}14} \qquad (21)$$

Valorile proprietăţilor fizice se iau la temperatura medie sau calorică a fluidului, cu excepţia lui μ_p care se ia la temperatura peretelui.

Regimul intermediar este delimitat de valorile $2100 < Re < 10^4$. Pentru acest domeniu nu sînt cunoscute ecuaţii general aplicabile, αi obţinîndu-se prin interpolare.

Pentru determinarea lui α_i în acest domeniu se utilizează diagrama trasată prin interpolare între regimul laminar şi cel turbulent şi care dă valoarea expresiei:

$$J = \frac{\alpha_i \cdot d_i}{\lambda} (Pr)^{-1/3} \cdot (\mu/\mu_p)^{-0{,}14} \qquad (22)$$

în funcţie de valoarea numărului Re [12].

Cunoscînd pe J rezultă:

$$\alpha_i = J \frac{\lambda}{d_i} \cdot (Pr)^{1/3}\,(\mu/\mu_p)^{0{,}14} \qquad (23)$$

Dacă fluidul care circulă prin tuburi este apa, se utilizează ecauaţia [1].

$$\alpha_i = (1230 + 18t)\,\frac{v_t^{0{,}8}}{d_i^{0{,}2}} \qquad (24)$$

Valoarea lui α_i calculată cu ecuaţiile prezentate poate fi considerată optimă, întrucît, aşa cum s-a arătat, numărul de pasuri prin tuburi (deci viteza fluidului) corespunde optimizării valorii-limită ΔP_t.

Modul de calcul al căderii de presiune ΔP_t şi al coeficientului parţial de schimb de căldură în interiorul tuburilor, α_i, se poate urmări în schema logică generală din figura 2.

Calculul căderii de presiune prin manta

Problema care se pune este de a se găsi distanţa dintre şicane şi dimensiunile ferestrei şicanei care să conducă la o cădere de presiune apropiată de limita maximă admisibilă. Pentru calculul căderii de presiune se utilizează metoda Universităţii Delaware [2, 16], care ţine seama de efectul curenţilor secundari de ocolire a traseului principal.

Se utilizează relaţia:

$$\left(1 - \frac{\Delta P_e}{\Delta P_{id}}\right)_{ef} = \left(1 - \frac{\Delta P_e}{\Delta P_{id}}\right)_{ref} \cdot \frac{A_{st} + 2A_{sm}}{A_{tot}} \qquad (25)$$

în care:

$$A_{sm} = 0{,}785\left(D^2 - d_s^2\right)(360 - \varphi)/360$$
$$A_{tot} = A_{st} + A_{sm} \qquad (26)$$

Factorul $Y = \left(1 - \frac{\Delta P_e}{\Delta P_{id}}\right)_{ref}$ din ecuaţia (25) este corelat grafic cu raportul $X = A_{tot}/A_{fa}$

Pentru acest factor s-a dedus ecuaţia:

$$Y = 0{,}563X + 0{,}265\ (1 - e^{-21X}) \qquad (27)$$

Pierderea de presiune ideală, ΔPid, se compune din suma căderilor de presiune din porţiunile transversale ale circuitului din manta, ΔP_p, şi a căderilor de presiune din zona ferestrelor ΔP_f:

$$\Delta P_{id} = [n_s + 1 + (2n_{rf}/n_r)]\,\Delta P_p + n_s \cdot \Delta P_f \qquad (28)$$

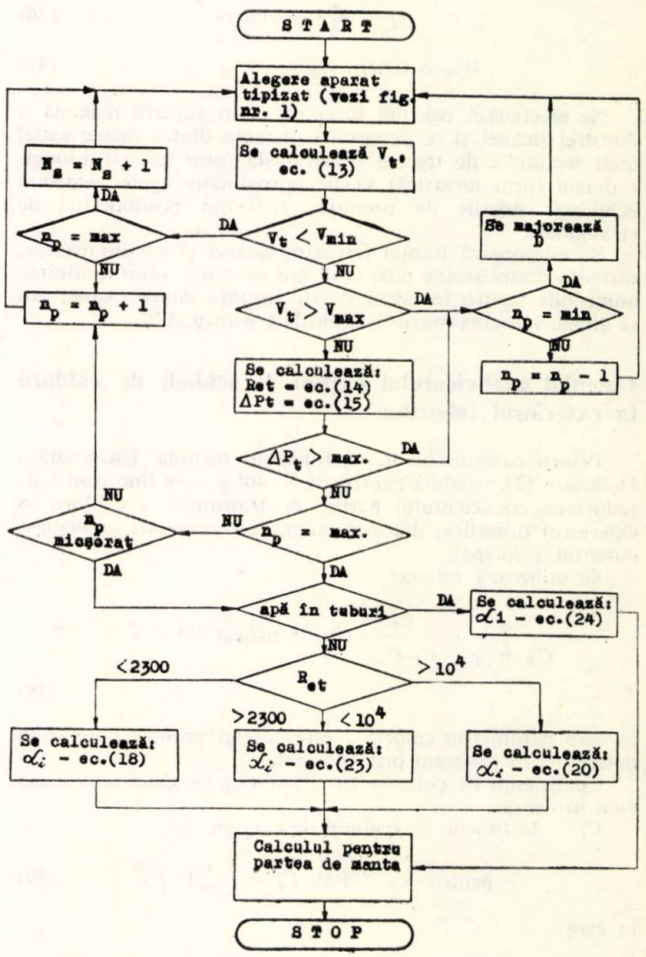


Fig. 2. Calculul valorilor ΔP_t şi α_i.

în care:

$$\Delta P_p = \frac{2f \cdot C_{\Delta p} \cdot n_r \cdot W_{fa}^2}{g\,\gamma} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{-0,14} \quad (29)$$

$$C_{\Delta p} = exp. - aA_0 \left[1 - \sqrt[3]{\frac{2n_{se}}{n_r}}\right] \quad (30)$$

Factorul f este corelat grafic cu $Re = d \cdot w_{fa}/\mu$ iar în program se obţine prin interpolare.

A_o se defineşte astfel:

$$A_o = \frac{(D_{min} + D_{max}) \cdot b}{2 \cdot A_{fa}} \quad (31)$$

în care:

$$A_{fa} = (D - nd)b; \; n = D/s \quad (32)$$

Coeficientul a din ecuaţia (30) este:
$a = 4,5$ pentru $Re < 100$ şi $a = 3,8$ pentru $Re > 100$.
ΔP_f se calculează cu ecuaţiile:

a) pentru regimul laminar:

$$\Delta P_f = 28 \cdot C_{\Delta p} \frac{W_m \cdot \mu}{(s-d)\gamma} \; n_{rf} + 26 \; \frac{w_m \cdot \mu \cdot b}{d_h^2 \cdot \gamma} + \frac{w_m^2}{g\gamma} \quad (33)$$

b) pentru regimul turbulent:

$$\Delta P_f = (2 + 0,6 \cdot n_{rf}) \frac{w_m^2}{2g\gamma} \quad (34)$$

în care:

$$d_h = 4A_f/\pi \cdot d \cdot n_f \quad (35)$$

$$A_f = A_f' - n_f \cdot \pi d^2/4 \quad (36)$$

$$W_m = G/A_m; \; A_m = \sqrt{A_{fa} \cdot A_f}; \quad (37)$$

Se efectuează calculul începînd cu o valoare maximă a ferestrei şicanei şi se determină distanţa dintre şicane astfel încît secţiunile de trecere transversală (prin tuburi) şi longitudinală (prin fereastră) să fie aproximativ egale pentru a echilibra căderile de presiune, reducînd posibilităţile de strangulări.

Se micşorează treptat fereastra şicanei şi, corespunzător, distanţa dintre şicane pînă cînd sau se ating valorile minime admisibile pentru fereastră şi/sau distanţa dintre şicane, sau se atinge valoarea maximă admisibilă pentru ΔP_e.

Calculul coeficientului parţial de schimb de căldură în exteriorul tuburilor

Pentru calculul lui α_e se foloseşte metoda Universităţii Delaware [2], valabilă pentru $Re < 40^4$ şi care ţine seamă de reducerea coeficientului parţial de transmisie a căldurii în exteriorul tuburilor, datorită curenţilor secundari ce ocolesc curentul principal.

Se utilizează relaţia:

$$J = \frac{\alpha_{id}}{C_p \cdot W_{fa}} \cdot \frac{C_t}{C_f \cdot C_{op}} (Pr)^{2/3} \cdot (\mu/\mu_p)^{-014} = C \cdot Re^{m-1} \quad (38)$$

în care parametrul caloric J este corelat grafic cu Re şi se determină în program prin interpolare.

Coeficienţii de corecţie C_t, C_f şi C_{op} se determină după cum urmează:

C_t — în funcţie de regimul de curgere:

— pentru $Re < 100$, $C_t = \left(n_r'/13\right)^{0,8}$ (39)

în care:

$$n_r' = (n_s + 1)\; n_r + (n_s + 2)\; n_{rf} \quad (40)$$

— pentru regim intermediar, $100 < Re < 2000$:

$$C_t = 1,0 \quad (41)$$

— pentru regim turbulent $Re > 2000$:

$$C_t = \frac{\alpha_m/\alpha_\infty \text{ (pentru numărul de şiruri din aparat între corzile a două ferestre vecine)}}{\alpha_m/\alpha_\infty \text{ (pentru 10 şiruri între corzile a două ferestre vecine)}} \quad (42)$$

Variaţia raportului α_m/α_∞ în funcţie de numărul de şiruri de tuburi este dată tabelar [16] şi se obţine în program prin interpolare.

Coeficientul C_f se obţine din relaţia:

$$C_f = 1 - r + 0,524(r)^{0,32} (A_{fa}/A_f)^{0,03} \quad (43)$$

în care:

$$r = \frac{\text{număr de tuburi în cele două ferestre}}{\text{număr total de tuburi}} \quad (44)$$

Coeficientul C_{op} se obţine cu relaţia:

$$C_{op} = \exp. - 1,25 \; A_0 \left[1 - \sqrt[3]{\frac{2 \cdot n_{se}}{n_r}}\right] \quad (45)$$

α_e se determină din ecuaţia:

$$\left(1 - \frac{\alpha_e}{\alpha_{id}}\right)_{ef} = \left(1 - \frac{\alpha_e}{\alpha_{id}}\right)_{ref} \cdot \frac{A_{st} + 2A_{sm}}{A_{tot}} \quad (45.1)$$

în care A_{sm} se calculează cu ecuaţia (26).

Factorul $Y = \left(1 - \frac{\alpha_e}{\alpha_{id}}\right)_{ref}$ din ecuaţia (45.1) este corelat grafic cu raportul $X = A_{tot}/A_{fa}$. Pentru acestor factor, s-a dedus ecuaţia:

$$Y = 0,4444\,X + 0,1\;(1 - e^{-31x}) \quad (45.2)$$

Pentru a se putea face o comparaţie între metodele curente s-a inclus şi calculul lui α_e după Donohue şi Kern:

Relaţia Donohue [12]:

$$\frac{\alpha_e \cdot d}{\lambda} = 0,22 \left(\frac{dw_m}{\mu}\right)^{0,6} \left(\frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}\right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu p}\right)^{0,14} \quad (46)$$

Relaţia Kern, utilizată pentru şicane segment de cerc la care săgeata segmentului este de 25% din diametrul mantalei [10].

$$\frac{\alpha_e \cdot d_e}{\lambda} = 0,36 \left(\frac{d_e \cdot w_{fa}}{\mu}\right)^{0,55} \left(\frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}\right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu p}\right)^{0,14} \quad (47)$$

Diametrul echivalent se calculează cu ecuaţiile:

— pentru amplasarea în pătrat a tuburilor:

$$de = 1,273 \frac{s^2}{d} - d \quad (48)$$

— pentru amplasarea în triunghi:

$$de = 1,1 \frac{s^2}{d} - d \quad (49)$$

Cunoscînd valorile α_i, α_e, R_{mi}, R_{me} şi neglijînd rezistenţa peretelui tubului, rezultă:

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{d}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e} + R_{mi} \cdot \frac{d}{d_i} + R_{me} \quad (50)$$

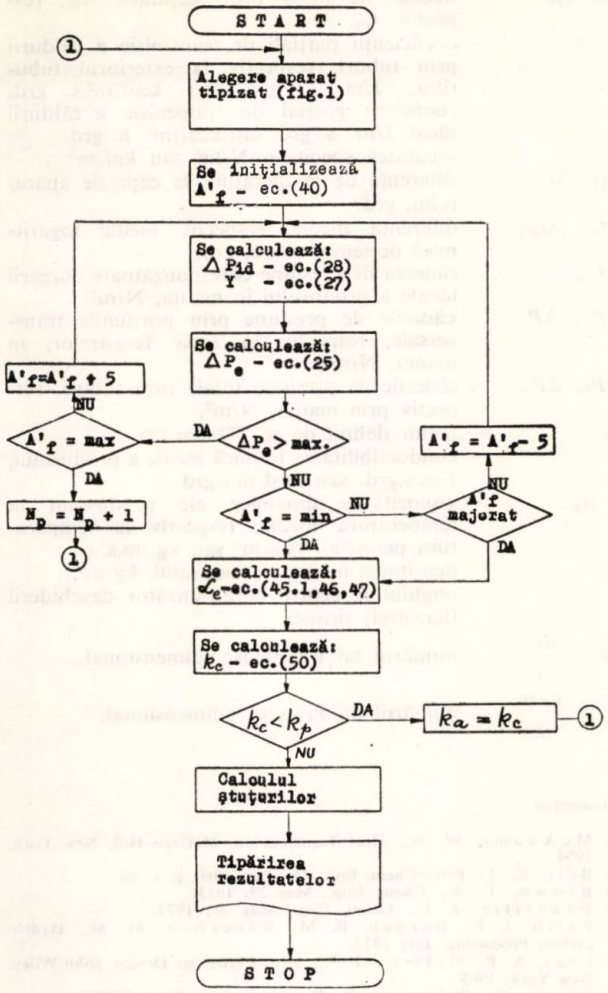


Fig. 3. Calculul valorilor ΔP_e, α_e și k_c.

Valorile coeficienților parțiali și ale coeficientului general obținute după metodele menționate pentru exemplul din tabelul 1 sînt următoarele:

COEFICIENȚII PARȚIALI DE TRANSMISIE A CALDURII, KCAL/M2*H*C

ÎN TUBURI-METODA SIEDER-TATE

5422.64

ÎN MANTA-METODELE

DONOHUE	KERN	UNIVERSITATEA DELAWARE	
		$n_{se} = \varnothing$	$n_{se} = 4$
515.11	689.65	467.15	643.∅5

COEFICIENȚII GENERALI DE TRANSMISIE A CĂLDURII, KCAL/M2*H*C

DONOHUE	KERN	UNIVERSITATEA DELAWARE	
		$n_{se} = \varnothing$	$n_{se} = 4$
362	441	338	421

Valoarea calculată, k_c, trebuie să fie mai mare decît valoarea de proiectare k_p. În cazul în care k_c este mai mic decît k_p se reia calculul. Schema logică generală din figura 3 ilustrează optimizarea după valoarea-limită a lui ΔP_e pe partea mantalei, calculul variabilelor α_e, k_r și tipărirea rezultatelor.

Tabelul 1 conține datele necesare calculului unui schimbător de căldură cu ajutorul unui CN, iar tabelul 2, rezultatele obținute prin executarea programului cu acest exemplu.

Tabelul 2

REZULTATE

SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ CU FASCICUL TUBULAR

SCHIMBĂTORUL P365—IPH NUMĂR DE APARATE 1 SUPRAFAȚA TOTALĂ 285.67	LUCRAREA SERIE 1 TIPUL DE APARAT	EXEMPLU 1	DATA IULIE 74 PARALEL 1
CARACTERISTICI		MANTA	TUBURI
FLUIDUL CIRCULAT		MOTORINA	APA
DEBITUL DE FLUID	kg/h	98∅∅∅	27∅∅∅∅
DENSITATEA MEDIE	kg/M3	82∅ · ∅∅	995 · ∅∅
VISCOZITATEA MEDIE	M2/S	∅∅∅∅∅3∅∅	∅∅∅∅∅∅∅88
CALDURA SPECIFICĂ MEDIE	kcal/kg*C	∅ ·51	1 · ∅ ∅
TEMPERATURĂ INTRARE	C	13∅ · ∅	28 · ∅
TEMPERATURĂ IEȘIRE	C	49 · ∅	43 · ∅
NUMĂR DE PASURI		1	4
VITEZA FLUIDULUI	M/S	∅ ·45	1 ·37
CADEREA DE PRESIUNE	kgf/M2	3185 ·4	4932 ·9
COEFICIENT DE MURDĂRIRE	M2*H*C kcal	∅ · ∅ ∅ ∅4	∅ · ∅ ∅ ∅2
SUPRAFAȚA APARATULUI	M2		285 ·67
COEFICIENTUL GENERAL K	kcal/M2*H*		345
LMTD CORECTAT	C		41 · ∅8
CALDURA SCHIMBATĂ	kcal/H		4∅5∅∅∅∅·∅
NUMĂR DE TUBURI			972
LUNGIMEA TUBURILOR	M		4 ·88
DIAMETRUL EXTERIOR TUB	M		∅ · ∅2∅
GROSIMEA TUBURILOR	M		∅ · ∅ ∅15
DIAMETRUL INTERIOR MANTA	MM		1∅ ∅ ∅
FEREASTRA SICANEI	%		25 · ∅ ∅
DISTANȚĂ ÎNTRE SICANE	M		∅ ·2∅ ∅
DIMENSIUNE STUȚ MANTA	MM		15∅
DIMENSIUNE STUȚ TUBURI	MM		2∅ ∅

Simboluri

A_{st} — secțiunea de scurgere în jurul tuburilor prin orificiile din șicană, m².
A_{sm} — secțiunea de scurgere între șicană și manta, m²
A_m — secțiunea definită conform ecuației (37), m².
A_f — secțiunea liberă de curgere în lungul tuburilor prin deschiderea șicanei, m².
A_o — expresie calculată cu ecuația (31).
A'_f — secțiunea segmentului de cerc al ferestrei șicanei, m².
A_{fa} — secțiunea minimă liberă de trecere prin tuburile unui șir fictiv care ar fi plasat în axul aparatului între două șicane vecine, m².
b — distanța între două șicane, m².
C_t, C_f, C_{op} — coeficienți de corecție pentru curenții secundari [vezi ec. (38) la (45)].
C_p — căldura specifică medie J/kg. grd sau kcal/kg. grd.
d, d_i — diametrul exterior, respectiv interior al tuburilor, m.
d_h, d_e — diametrul echivalent, m.
D — diametrul interior al mantalei, m.
D_d — diametrul cercului de distribuție a tuburilor, m.
D_{min}, D_{max} — distanța minim, respectiv maximă între tuburile periferice și manta, m.
D_t, D_m — debitul de produs prin tuburi, respectiv prin manta, kg/s.
f — factorul de frecare.
G_t — debitul de masă prin tuburi, kg/m². s.
J — factorul caloric, definit de ecuațiile (22) și (38).
k — coeficientul general de transmisie a căldurii, J/m². s. grd sau kcal/m². s. grd.
L_t — lungimea tuburilor, m.
N_a, N_t — numărul aproximativ, respectiv numărul total de tuburi din aparat.
N_p, N_s — numărul de aparate în paralel, respectiv în serie.
n_{se} — numărul șicanelor longitudinale de etanșare.
n_r — numărul de șiruri de tuburi paralele cu coarda șicanei situată între două ferestre succesive.
n_{rf} — numărul de șiruri de tuburi din fereastra șicanei paralele cu coarda șicanei.
n_s — numărul de șicane transversale.
n_p — numărul de pasuri prin tuburi.
P, R — expresii definite de ecuația (6).
Q — cantitatea de căldură schimbată, J/s sau kcal/s.
s — pasul dintre tuburi, m.
S_a, S — suprafața aproximativă, respectiv totală de schimb de căldură m².
S_1t — suprafața de schimb de căldură a unui tub, m².
t_1, t_2, T_1, T_2 — temperaturile de intrare și ieșire din aparat pentru produsul rece t respectiv cald T, grd.
t — temperatura medie a apei (ec. 24).
v_t — viteza fluidului prin tuburi, m/s.
w_m, w_{fa} — debitul de masă prin secțiunile A_m, respectiv A_{fa}.
α_i, α_e — coeficienții parțiali de transmisie a căldurii prin tuburi, respectiv la exteriorul tuburilor, J/m². s. grd. sau kcal/m².s. grd.
α_{id} — coeficient parțial de transmisie a căldurii ideal, J/m². s. grd. sau kcal/m². h. grd.
γ — greutatea specifică, N/m³ sau kgf/m³.
Δt_1, Δt_2 — diferența de temperatură la capetele aparatului, grd.
Δt_m, Δt_{ml} — diferența medie, respectiv medie logaritmică de temperatură, grd.
ΔP_{id} — căderea de presiune corespunzătoare curgerii ideale a produsului în manta, N/m².
ΔP_p, ΔP_f — căderile de presiune prin porțiunile transversale, respectiv în zona ferestrelor, în manta, N/m².
ΔP_t, ΔP_e — căderile de presiune totale prin tuburi, respectiv prin manta, N/m².
P_n — factor definit de ec. (7) sau (9).
λ — conductibilitatea termică medie a produsului, J/m.s.grd. sau kcal/m.s.grd.
μ, μ_p — viscozitățile dinamice ale produsului la temperatura medie, respectiv la temperatura peretelui. N.s/m² sau kg./m.s.
ρ — densitatea medie a produsului, kg/m³.
φ — unghiul la centru corespunzător deschiderii (ferestrei) șicanei.

$\mathrm{Re} = \frac{dw}{\mu}$ — numărul lui Reynolds, adimensional.

$\mathrm{Pr} = \frac{c_p \mu}{\lambda}$ — numărul lui Prandtl, adimensional.

Bibliografie

1. McAdams, W. H., Heat Transmission, McGraw-Hill, New York, 1954.
2. Bell, K. J., Petro/Chem. Eng., October, 1960, p. C 26.
3. Brown, T. R., Chem. Eng., May *28*, 1973.
4. Fanaritis, J. P., Chem. Eng., May *28*, 1973.
5. Frith, J. F., Bergen, B. M., Shreehan, M. M., Hydrocarbon Processing, July 1973.
6. Fras, A. P., Ozisik, M. N., Heat Exchanger Design, John Wiley, New York, 1965.
7. Frank, O., Prickett, R. D., Chem. Eng., Sept. 3, 1973.
8. Fried, J. R., Chem. Eng., May *28*, 1973.
9. Gulley, D. L., Petr. Ref., July, *39*, nr. 7, 1960.
10. Kern, D. Q., Process Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1950.
11. Lord, R. C., Minton, P. E., and Slusser, R. P., Chem. Eng., Ian. *26*, 1970.
12. Ludwig, E. E., Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants/Volume 3, lst. Ed., Guld Publishing Co., Houston Texas, 1965.
13. Malek, R. G., Hydrocarbon Processing, May, 1973.
14. Mathur, J., Chem. Eng., Sept. 3, 1973.
15. Mol., A., Hydrocarbon Processing July, 1973.
16. Suciu, G. C., Tunescu, R. C., Ingineria Prelucrării Hidrocarburilor, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1973.
17. * * * „Standards of Tubular Exchanger Manufacturers' Association", TEMA, New York, 1970.
18. Thompson, R. E. and Buthod, P., The Oil and Gas Journal, May *20*, 1974.
19. * * * Typisierung von Rohrbundel Apparaten, I.B.M. Form. 80769.
20. Whitley, D. L. and Ludwig, E. E., Pet. Ref. *40*, nr. 1, 1961.

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A FILTRELOR DIN POLITETRAFLUORETILENĂ

BREVET R.S.R. NR. 58250

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a filtrelor din politetrafluoretilenă, cu rezistență la toată gama de agenți corosivi. Procedeul constă în presarea la rece, cu o viteză de circa 6 mm/min și la o presiune cuprinsă între 200 și 1700 kgf/cm², a unei șarje de politetrafluoretilenă de tip pentru extrudere. Materialul astfel presat se sinterizează la o temperatură de circa 400°C, obținîndu-se o bucșă, din care, prin strunjire, se pot efectua filtre. În cazul în care se dorește o porozitate mare, se face presarea cu presiune mică și invers, dacă se doresc pori mai mici. Se pot executa filtre cu ∅ = 700 mm, cu H = 600 mm sau plăci poroase.

Dosar nr. 64845
Data înregistrării: 03.11.1970
Data publicării: 20.05.1975
Int. Cl.: B 01 D 39/16
Cl.: 12 d, 25/02

Autor:
Alexandru Andrei

Titular:
Întreprinderea de fibre artificiale „VISCOFIL" — București.

SAVA PORNEALĂ

Calculul termic al instalațiilor termoenergetice

D.C. 621.36.001.24

The author studies the general case of a thermoenergetic installation and establishes on the basis of mathematical considerations a calculus relation of the maximum n_t number of distinct equations of material and energy balance. The following equation is proposed:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \ldots + k.\ \ l_k - k + n_e + s$$

where:
$l_1, l_2, l_3 \ldots l_k$ respresents the number of the distinct nodes of the order 1, 2,...k;
k — the number of the components which participate in the n'distinct nodes;
n_e — the number of nodes on which the energy balance equation is written;
s — the number of surface-heat exchanging machines and apparatus.
Some indications are given concerning the way of writing the equations and of using the method for open-circuit installations too.

O instalație cuprinde un ansamblu de mașini, aparate, mecanisme etc. montat în scopul executării unei anumite funcțiuni sau operații. Există o foarte mare diversitate de instalații după destinația, construcția și modul lor de funcționare.

Se vor prezenta instalațiile termoenergetice în care se folosește un fluid de lucru ce suferă o serie de transformări în cadrul aparatelor și mașinilor componente ale instalației, datorită schimburilor energetice de natură termică, mecanică, electrică etc.

Pentru simplificarea calculului termic, și nu din alte considerente, atît pentru instalațiile de forță, cît și pentru cele de lucru, se va face următoarea grupare a mașinilor, aparatelor și punctelor de intersecție a fluidelor:

1) mașini și aparate schimbătoare de căldură prin amestec, precum și puncte de intersecție a diferitelor fluide (cu excepția celor cuprinse în grupa a doua);

2) aparate schimbătoare de căldură prin suprafață și mașini și aparate prin amestec, precum și puncte de intersecție la care debitele care intră sînt egale cu cele care ies, două cîte două, avînd și concentrații egale.

În regim staționar de funcționare a instalației, fiecare grupă se caracterizează printr-un anumit număr de ecuații ce pot fi scrise avînd la bază legea conservării masei și legea conservării energiei.

Autorul își propune să stabilească o formulă de calcul al numărului maxim posibil de ecuații distincte de bilanț de materiale și de bilanț energetic, pentru o instalație dată. Este foarte important să se cunoască acest lucru pentru ca apoi, stabilind numărul necunoscutelor, să se poată ști dacă o asemenea problemă este compatibilă (determinată sau nedeterminată) sau incompatibilă. Pentru aceasta, se fac următoarele precizări și se vor da o serie de definiții.

În figura 1 se reprezintă schema de principiu a unei mașini sau a unui aparat schimbător de căldură prin amestec, iar în figura 2, schema unei intersecții de fluide, în care s-au notat:

$m_1, m_2, \ldots m_p$ — debitele masice de fluide care intră sau ies din aparat, mașină sau nod;

$E_1, E_2, \ldots E_q$ — fluxurile energetice ce străbat conturul aparatului sau al mașinii.

Din punct de vedere funcțional cele două scheme se aseamănă.

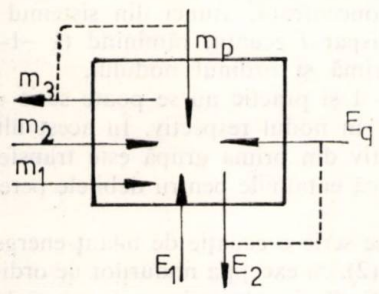


Fig. 1. Schema unei mașini sau aparat schimbător de căldură prin amestec.

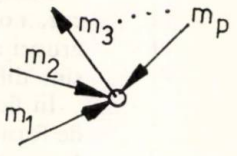


Fig. 2. Intersecția fluidelor.

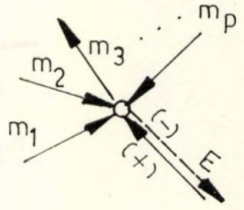


Fig. 3. Reprezentarea simplificată a figurilor 1 și 2.

Prin *nod* se vor denumi aparatele și mașinile prin amestec, precum și intersecția diferitelor conducte prin care circulă fluide.

În figura 3 se reprezintă simplificat figurile 1 și 2 (un nod). De altfel, se poate admite că figura 2 este un caz-limită a figurii 1, cînd suprafața mașinii sau a aparatului, teoretic, este egală cu zero și, de asemenea, schimburile energetice cu exteriorul sînt nule ($E_1 = E_2 = \ldots E_q = 0$).

Se consideră ca fiind pozitive debitele masice de fluide și fluxurile energetice care intră în nod, și negative cele care ies; deci, în ecuațiile de bilanț de materiale (b.m.), debitele $m_1, m_2, \ldots m_p$ se iau cu semnul plus (+) iar m_3 ș.a., cu minus (—).

Conform legii conservării masei, suma algebrică a debitelor masice dintr-un nod este nulă (analog primei teoreme a lui Kirchhoff aplicată rețelelor de curent continuu [6]). Se scrie:

$$m_1 + m_2 - m_3 \cdots + m_p = \sum_{i=1}^{p} m_i = 0 \qquad (1)$$

Din ecuațiile de bilanț energetic (b.e.), fluxurile energetice E_1, E_q (fig. 1) se consideră cu semnul (+), iar E_2 cu (—). În figura 3 s-a notat cu E suma algebrică a fluxurilor $E_1, E_2, \ldots E_q$.

Dacă se notează cu h entalpia specifică a fluidului de lucru ($h=i$), sau, în general, suma dintre entalpia specifică i, energia cinetică specifică $c^2/2$ și energia potențială gz ($h=i+c^2/2+gz$) într-o secțiune oarecare, atunci ecuația de bilanț energetic se scrie:

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 - m_3 h_3 \cdots + m_p h_p + E_1 - E_2 \cdots + E_q = \sum_{i=1}^{p} m_i h_i + \sum_{i=1}^{q} E_i = 0 \qquad (2)$$

În instalație pot participa diferite substanțe (componenți) care se pot amesteca între ele în noduri. Se notează numărul componenților din noduri cu k, iar numărul nodurilor din instalație cu n.

Dacă în instalație participă mai multe substanțe care nu se amestecă în noduri, se consideră $k=1$.

În funcție de numărul componenților, se clasifică nodurile în diferite *ordine:* nodul de ordinul k cuprinde k componenți. Deci se vor deosebi noduri de ordinul 1, ordinul 2, ordinul k.

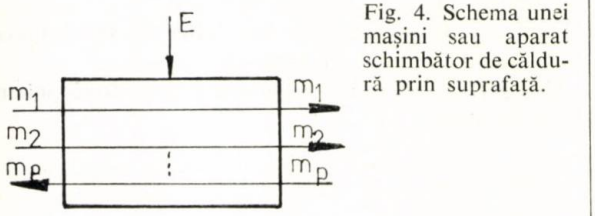


Fig. 4. Schema unei mașini sau aparat schimbător de căldură prin suprafață.

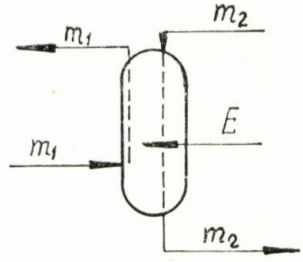


Fig. 5. Aparat prin amestec de tipul „s".

Se consideră un nod de ordinul k și se stabilește numărul maxim de ecuații distincte de b.m. care poate fi scris. Se notează cu x_i^k — concentrația componentului k, corespunzătoare debitului m_i.

Referindu-ne la figurile 2 sau 3, se scrie:

— Ecuația de bilanț de materiale:

$$m_1 + m_2 - m_3 \cdots + m_p = \sum_{i=1}^{p} m_i = 0 \qquad (3)$$

— Pentru componenții 1,2... (k—1), ecuațiile de b.m. au forma:

$$\begin{cases} m_1 x_1^1 + m_2 x_2^1 - m_3 x_3^1 \cdots + m_p x_p^1 = \sum_{i=1}^{p} m_i x_i^1 = 0 \\ m_1 x_1^2 + m_2^2 x_2 - m_3 x_3^2 \cdots + m_p x_p^2 = \sum_{i=1}^{p} m_i x_i^2 = 0 \\ \vdots \\ m_1 x_1^{k-1} + m_2 x_2^{k-1} - m_3 x_3^{k-1} \cdots m_p x_p^{k-1} = \sum_{i=1}^{p} m_i x_i^{k-1} = 0 \end{cases} \qquad (4)$$

Se demonstrează că ecuația de b.m. pentru componentul k este o combinație liniară a ecuațiilor date, și anume se obține scăzînd din ecuația (3) suma ecuațiilor sistemului (4).

$$m_1(1 - x_1^1 - x_1^2 - \cdots - x_i^{k-1}) + m_2(1 - x_2^1 - x_2^2 - \cdots - x_2^{k-1}) + \cdots + m_p(1 - x_p^1 - x_p^2 - \cdots - x_p^{k-1}) = 0$$

Deoarece $\sum_{j=1}^{k} x_i^j = 1 \Big|_{i=1,2\ldots p,}$ rezultă:

$$m_1 x_1^k + m_2 x_2^k - m_3 x_3^k \cdots + m_p x_p^k = \sum_{i=1}^{p} m_i x_i^k = 0, \text{ care}$$

reprezintă ecuația de bilanț de materiale pentru componentul k. Rezultă, deci, că pentru un nod de ordinul k se scriu k ecuații distincte de b.m.; o ecuație de b.m. pentru debitele m_i și (k—1) ecuații de b.m. pentru (k—1) componenți (oricare din cei k) sau k ecuații de b.m. pentru cei k componenți.

Din cele prezentate reiese că dacă debitele care intră în nod sînt egale cu cele care ies două cîte două, avînd concentrațiile în același component diferite între ele, atunci ecuația (3) dispare, iar nodul respectiv este de ordinul (k—1), căruia îi corespund (k—1) ecuații de b.m. distincte. Dacă debitele care intră în nod sînt egale cu cele care ies două cîte două și în plus l($l \leqslant k$—1) componenți au în debitele respective aceleași concentrații, atunci din sistemul de ecuații (4) mai dispar l ecuații, rămînînd (k—1—l) ecuații, care exprimă și ordinul nodului.

La limită $l=k$—1 și practic nu se poate scrie nici o ecuație de b.m. în nodul respectiv. În acest ultim caz, nodul respectiv din prima grupă este transferat grupei a doua, dacă entalpiile pentru debitele perechi sînt diferite.

În fiecare nod se scrie o ecuație de bilanț energetic de forma ecuației (2), cu excepția nodurilor de ordinul 1 ($k=1$) la care $E=0$, iar debitele au toate aceleași entalpii, adică $h_1=h_2=\cdots h_p=h$). În acest caz ecuația de bilanț energetic se reduce la ecuația (3) de b.m.

Se notează cu n_e, nodurile pentru care are sens scrierea ecuației de b.e. ($n_e \leqslant n$).

În figura 4 se reprezintă schema de principiu a unei mașini sau aparat schimbător de căldură prin suprafață.

În figura 5 se reprezintă un aparat prin amestec la care debitele care intră sînt egale cu cele care ies (avînd și concentrații egale) — ca la un schimbător prin suprafață. Pentru fiecare aparat din această grupă se poate scrie o ecuație de b.e. Numai într-un caz extrem, cînd $E=0$ și variațiile de entalpii pentru debitele $m_1, m_2, \ldots m_p$ sînt nule, ecuația de b.e. nu are sens. Pentru asemenea aparate sau mașini, ecuațiile de bilanț de materiale nu au sens, deoarece este evident că în regim staționar de funcționare $m_1 = m_1$, $m_2 = m_2, \ldots m_p = m_p$ (fig. 4).

Stabilirea numărului total de ecuații distincte pentru întreaga instalație

Se consideră două noduri α și β, distincte, între care există $n_{\alpha\beta}$ legături (fig. 6). Pentru nodul α, debitele corespunzătoare sînt: $m^1_{\alpha\beta}, m^2_{\alpha\beta}, \ldots m^{n_{\alpha\beta}}_{\alpha\beta}$, iar pentru nodul β, debitele $m^1_{\beta\alpha}, m^2_{\beta\alpha}, \ldots m^{n_{\alpha\beta}}_{\beta\alpha}$ sînt egale și de semn contrar; $m^1_{\alpha\beta} = -m^1_{\beta\alpha}$; $m^2_{\alpha\beta} = -m^2_{\beta\alpha}; \ldots m^{n_{\alpha\beta}}_{\alpha\beta} = -m^{n_{\alpha\beta}}_{\beta\alpha}$ (analog tensiunilor interne dintr-un sistem de bare). Este evidentă egalitatea:

$$\sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\beta\alpha} = -\sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\alpha\beta} \tag{5}$$

Pentru simplificare, se notează:

$$m_{\alpha\beta} = m^1_{\alpha\beta} + m^2_{\alpha\beta} + \cdots + m^{n_{\alpha\beta}}_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\alpha\beta} \tag{6}$$

$$m_{\beta\alpha} = m^1_{\beta\alpha} + m^2_{\beta\alpha} + \cdots + m^{n_{\alpha\beta}}_{\beta\alpha} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\beta\alpha} \tag{7}$$

Deci: $m_{\alpha\beta} = -m_{\beta\alpha}$ (8)

În ecuațiile (6) și (7) sumele respective se efectuează algebric, ținînd cont de convenția de semne făcută, iar dacă $m_{\alpha\beta} > 0$ înseamnă că acest debit intră în nodul respectiv (α).

Similar pentru componenții $1, 2, \ldots k$ se pot scrie sume algebrice asemănătoare și se notează:

$$m_{\alpha\beta}\, x^1_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\alpha\beta} \cdot x^{1i}_{\alpha\beta} = -\, m_{\beta\alpha}\, x^1_{\beta\alpha} \text{ (comp. 1)} \tag{9}$$

$$m_{\alpha\beta}\, x^2_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\alpha\beta}\, x^{2i}_{\alpha\beta} = -\, m_{\beta\alpha}\, x^2_{\beta\alpha} \text{ (comp. 2)} \tag{10}$$

$$\vdots$$

$$m_{\alpha\beta}\, x^k_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha\beta}} m^i_{\alpha\beta}\, x^{ki}_{\alpha\beta} = -\, m_{\alpha\beta}\, x^k_{\beta\alpha} \text{ (comp. k)} \tag{11}$$

Este evident că $x^j_{\alpha\beta} = x^j_{\beta\alpha}\,|_{j\,=\,1,\,2,\,\ldots\,k}$

Se consideră că componentul j participă în circuit închis la l'_j noduri din cele $n\,(l'_j \leqslant n)$. Să se găsească care este numărul maxim de ecuații distincte de b.m. care pot fi scrise pentru acest component (fig. 7).

$$\begin{cases} \text{nodul 1:} & \displaystyle\sum_{s=2}^{l'_j} m_{1s}\, x^j_{1s} = 0 \\ \text{nodul 2:} & \displaystyle\sum_{\substack{s=1 \\ s\neq 2}}^{l'_j} m_{2s}\, x^j_{2s} = 0 \\ \vdots & \\ \text{nodul } (l'_j-1): & \displaystyle\sum_{\substack{s=1 \\ s\neq l'_j-1}}^{l'_j} m_{l'_j-1,s} \cdot x^j_{l'_j-1,s} = 0 \end{cases} \tag{12}$$

Adunînd ecuațiile sistemului (12) și avînd în vedere ecuațiile (9), (10) și (11), se obține:

$$\sum_{r=1}^{l'_j-1} \sum_{\substack{s=1 \\ s\neq r}}^{l'_j} m_{rs}\, x^j_{rs} = \sum_{s=1}^{l'_j-1} m_{s,l'_j} \cdot x_{s,l'_j} = 0 \tag{13}$$

sau:

$$\sum_{s=1}^{l'_j-1} m_{l'_j,s} \cdot x^j_{l'_j,s} = 0 \tag{14}$$

Relația (14) reprezintă ecuația de b.m. pentru componentul j, scrisă pe nodul l'_j. Sistemul de ecuații (12) împreună cu ecuația (14), scris dezvoltat, are forma:

$$\begin{cases} 0 + m_{12}\, x^j_{12} + m_{13} \cdot x^j_{13} + \cdots + m_{1\,(l'_j-1)} \cdot x^j_{1\,(l'_j-1)} + \\ \qquad + m_{1l'_j} \cdot x^j_{1l'_j} = 0 \\ m_{21}\, x^j_{21} + 0 + m_{23} \cdot x^j_{23} + \cdots + m_{2\,(l'_j-1)} \cdot x^j_{2\,(l'_j-1)} + \\ \vdots \qquad + m_{2l'_j} \cdot x^j_{2l'_j} = 0 \\ m_{(l'_j-1),\,1} \cdot x^j_{(l'_j-1),\,1} + \cdots + 0 + m_{(l'_j-1),\,l'_j} \cdot x^j_{(l'_j-1),\,l'_j} = 0 \\ m_{l'_j,\,1} \cdot x^j_{l'_j} + m_{l'_j,\,2} \cdot x^j_{l'_j,\,2} + \cdots + m_{l'_j,\,(l'_j-1)} \cdot \\ \qquad \cdot x^j_{l'_j,\,(l'_j-1)} + 0 = 0 \end{cases} \tag{15}$$

Matricea formată cu termenii ecuațiilor:

$$m_{l'_j,\,l'_j} \cdot x^j_{l'_j,\,l'_j} = \begin{Vmatrix} 0 & m_{12} \cdot x^j_{12} & m_{13} \cdot x^j_{13} \cdots m_{1,\,l'_j} \cdot x^j_{1l'_j} \\ m_{21}\, x^j_{21} & 0 & m_{23} \cdot x^j_{23} \cdots m_{2,\,l'_j} \cdot x^j_{2,\,l'_j} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{l'_j,\,1} \cdot x^j_{l'_j,\,1} & \cdots\cdots\cdots & 0 \end{Vmatrix} \tag{16}$$

este antisimetrică și se justifică obținerea relației (14) din sistemul (12):

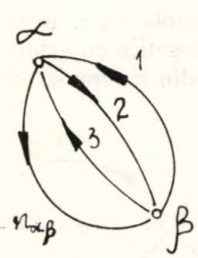


Fig. 6. Legături între două noduri.

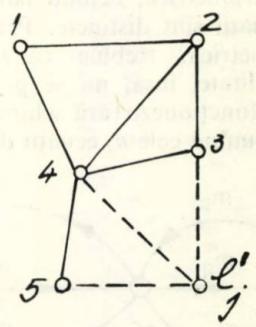


Fig. 7. Legături între l'_j noduri.

În consecință se vor numi noduri identice două noduri α și β între care există, de exemplu, z legături și fiecare din aceste noduri mai are una, două sau mai multe legături identice (aceleași debite ca mărime, dar de sens contrar și cu aceleași concentrații), cu alte noduri (fig. 8). În acest caz, pe baza celor menționate, este evident că ecuațiile de b.m. pentru fiecare component sînt identice pentru cele două noduri, și deci se vor considera pentru un singur nod. Cu această observație, prin l'_j se vor înțelege nodurile distincte (la două noduri identice se va considera unul singur) la care participă componentul j.

Dacă în nodurile α și β s-a notat cîte un debit cu un alt simbol, rezultă egalitatea acestor debite din ecuațiile de b.m. și, deci, nodurile sînt identice. În acest caz se scrie o ecuație în plus de b.m. pentru al doilea nod.

Componentul j a fost ales arbitrar; $j = 1,2,\ldots k$. Deci, dacă componentul j participă la l'_j noduri distincte, se pot scrie $(l'_j - 1)$ ecuații distincte de b.m. pentru acest component. Rezultă că numărul de ecuații distincte de b.m. pentru toți componenții k este:

$$n_m = l'_1 - 1 + l'_2 - 1 + l'_3 - 1 + \cdots + l'_j - 1 + \cdots l'_k - 1$$

sau:

$$n_m = \sum_{j=1}^{k} l'_j - k \qquad (17)$$

Pentru n_e ($n_e \leqslant n$) noduri are sens scrierea ecuațiilor de bilanț energetic. De asemenea, dacă se notează cu s-numărul aparatelor și mașinilor din grupa a doua, rezultă că se pot scrie s ecuații de b.e.

Se notează $n_s = n_e + s$ — numărul total de aparate, mașini și noduri pe care se poate scrie cîte o ecuație de b.e. și se arată că toate aceste ecuații sînt distincte:

$$\begin{cases} \text{nodul } 1 \quad 0 + m_{12}h_{12} + m_{13}h_{13} + \cdots m_{1n_s} \cdot h_{1n_s} + E_1 = 0 \\ \text{nodul } 2 \quad m_{21}h_{21} + 0 + m_{23}h_{23} + \cdots m_{2n_s}h_{2n_s} + E_2 = 0 \\ \vdots \\ \text{nodul } n_s \quad m_{n_s1} \cdot h_{n_s1} + m_{n_s,2}h_{n_s,2} + \cdots + 0 + E_{n_s} = 0 \end{cases} \qquad (18)$$

Termenii $m_{\alpha\beta} \cdot h_{\alpha\beta}$ și $m_{\beta\alpha} \cdot h_{\beta\alpha}$ referitori la nodurile α și β sînt egali și de sens contrar ($m_{\alpha\beta}h_{\alpha\beta} = -m_{\beta\alpha}h_{\beta\alpha}$), deoarece $h_{\alpha\beta} = h_{\beta\alpha}$, neglijîndu-se variația entalpiei între aparate. Dacă această variație de entalpie există, se poate considera pe conducta respectivă un schimbător de căldură de tipul s. Matricea formată cu termenii ecuațiilor din sistemul (18) nu poate fi antisimetrică, nefiind pătratică, și ca urmare cele n_s ecuații sînt distincte. Pentru ca matricea să fie antisimetrică, trebuie ca $E_1 = E_2 = \cdots = E_{n_s} = 0$, în realitate, însă, nu se poate întîmpla ca o instalație să funcționeze fără schimburi energetice cu exteriorul. Adunînd cele n_s ecuații distincte din sistem, se obține

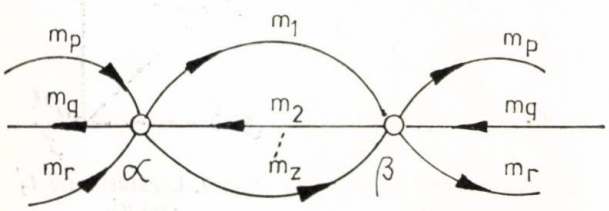


Fig. 8. Noduri identice.

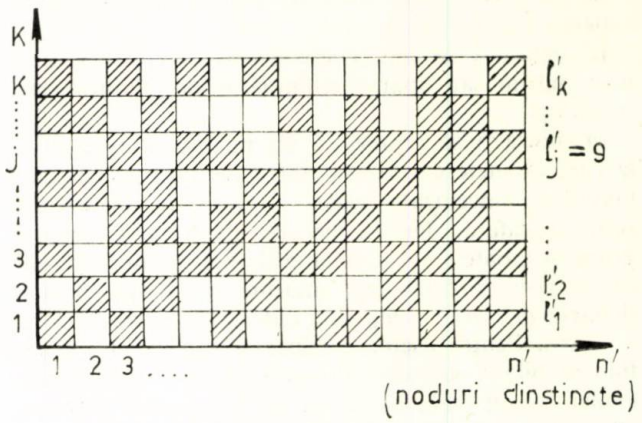


Fig. 9. Distribuția componenților pe noduri distincte.

suma:

$$\sum_{i=1}^{n_s} E_i = 0 \qquad (19)$$

care este adevărată și arată că suma algebrică a fluxurilor de energie printr-un contur ce înconjoară întreaga instalație este nulă.

Deci, numărul total de ecuații distincte de b.m. și b.e. este:

$$n_t = l'_1 + l'_2 + l'_3 + \cdots + l'_k - k + n_e + s \qquad (20)$$

Avînd în vedere că pentru un număr mare de noduri și de componenți este incomod să se determine valorile pentru l'_1, l'_2, $l'_3 \ldots l'_k$, se propune o altă formulă echivalentă, dar mai ușor de utilizat, și anume dacă se notează cu l_j — numărul de noduri distincte în care participă j — componenți ($j = 1,2,\ldots k$) sau cu alte cuvinte numărul de noduri de ordinul j, există egalitatea:

$$n'_m = l'_1 + l'_2 + l'_3 + \cdots l'_k = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \cdots + j \cdot l_j + \cdots k \cdot l_k \qquad (21)$$

Pentru o mai bună înțelegere, în figura 9 se reprezintă distribuția componenților pe noduri distincte (haşurat). De exemplu, pătrățica 1—1 arată că în nodul 1 există componentul 1.

Este evident că l'_j este egal cu numărul pătrățelelor haşurate din linia $j (l'_j = 9)$. Numărul n'_m din ecuația (21) reprezintă numărul total de ecuații de b.m. și este egal cu numărul pătrățelelor haşurate din figura 9.

Suma: $l'_1 + l'_2 + \cdots l'_k = \sum_{j=1}^{k} l'_j$ reprezintă adunarea linie cu linie, iar suma: $l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \cdots + k \cdot l_k = \sum_{j=1}^{k} j \cdot l_j$ reprezintă adunarea coloană cu coloană.

Cu aceasta, ecuația (20) devine:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \cdots k \cdot l_k - k + n_e + s \qquad (22)$$

Formula (22) este mai comodă, deoarece cele $n'(n' \leqslant n)$ noduri distincte se împart în noduri de anumite ordine, citind în fiecare nod numărul componenților. Este evidentă relația:

$$l_1 + l_2 + l_3 + \ldots l_k = n' \qquad (23)$$

Dacă toate nodurile sînt de ordinul k, relația (21) devine:

$$n_t = k(n' - 1) + n_e + s \qquad (24)$$

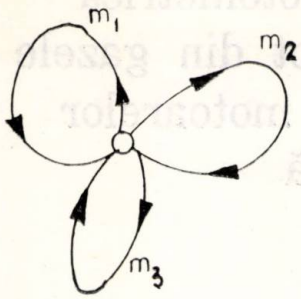


Fig. 10. Cazul unui singur nod.

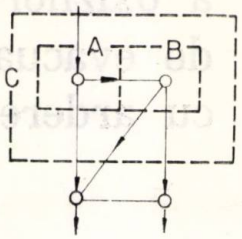


Fig. 11. Alegerea incorectă a contururilor de bilanţ.

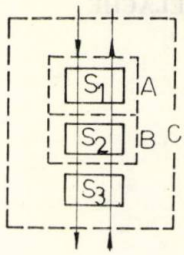


Fig. 12. Alegerea corectă a contururilor de bilanţ.

Concluzii

a. Numărul nodurilor aşa cum au fost definite nu poate fi mai mic decît 2 ($n \geqslant 2$). Dacă există un singur nod (fig. 10), înseamnă că aceleaşi debite şi cu aceleaşi concentraţii intră şi ies din nodul respectiv şi acesta se consideră că face parte din grupa a 2-a, de tipul s şi deci $n_t = s$.

b. Ecuaţiile de bilanţ energetic (b.e.) în număr $n_s = n_e + s$ se pot scrie fie pe cele n_s aparate, fie pe $(n_s - 1)$ şi o ecuaţie pe întreaga instalaţie.

c. Relaţiile stabilite de autor sînt valabile pentru instalaţiile la care componenţii parcurg un circuit închis (de exemplu instalaţia frigorifică prin absorbţie), dar se pot utiliza şi în cazul circuitelor deschise (de exemplu instalaţia de lichefiere a oxigenului), cu condiţia ca fluidele cuprinzînd componenţii respectivi să fie unite printr-un nod fictiv (n_f), care se ia în considerare ca şi un nod existent. În acest nod se introduce în mod convenţional o cantitate de energie care va fi determinată din ecuaţia de b.e. ca mărime şi semn.

d. Dacă două noduri, (de exemplu aparate prin amestec) sînt despărţite printr-un aparat de tipul s, acesta nu se va mai lua în seamă.

e. Dacă apar noduri identice în care participă k componenţi, în relaţia (22) dispare k, deci în acest caz:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \cdots + kl_k + n_e + s \qquad (25)$$

Folosind datele de proiectare, cunoscînd transformările pe care le suferă fluidul de lucru din instalaţie şi ţinînd seamă şi de legea fazelor, se pot stabili mărimile necunoscute care apar în cele n_t ecuaţii. Ca mărimi necunoscute pot fi: debitele de fluide, fluxurile de energie, concentraţiile sau entalpiile.

În funcţie de raportul dintre numărul necunoscutelor (n_n) şi al ecuaţiilor (n_t), problema poate fi compatibilă (determinată sau nedeterminată) sau incompatibilă.

Autorul consideră că este foarte oportună o asemenea analiză a instalaţiei încă de la început, pentru a se şti în ce caz se încadrează problema, şi apoi din cele n_t ecuaţii care se vor scrie cît mai simplu posibil, se determină mărimile necunoscute.

Ecuaţiile de bilanţ de masă şi de bilanţ energetic se scriu pe fiecare nod sau aparat în parte sau pe grupuri, evitîndu-se scrierea ecuaţiilor pe contururi care se pot obţine ca o însumare de contururi pe care deja s-au scris ecuaţii de bilanţ. De exemplu, este greşit ca în cadrul celor n_t ecuaţii pe care ne propunem să le scriem, să se considere trei ecuaţii de b.m. pentru acelaşi component pe contururile A, B şi C (fig. 11), ci se vor scrie numai două ecuaţii. Scrierea ecuaţiilor de b.e. pe cele trei aparate schimbătoare de căldură prin suprafaţă (fig. 12) se poate face pe fiecare aparat în parte, sau, cum este indicat de exemplu în figura 12, pe contururile A, B şi C.

Utilizarea metodei de analiză propuse de autor duce la uşurarea şi rezolvarea corectă a calculului termic al unei instalaţii. Se evită unele greşeli precum şi unele calcule de prisos, care pot să apară dacă de exemplu în sistemul de ecuaţii se include o ecuaţie care reprezintă o combinaţie liniară a altor ecuaţii scrise deja.

Studiul a izvorît în urma analizei minuţioase efectuate de autor în special asupra instalaţiilor frigorifice [2, 3, 4, 7] şi din dorinţa de a acoperi o lacună existentă în cazul calculului instalaţiilor termoenergetice. Pentru o mai bună înţelegere s-au semnalat unele analogii cu probleme din alte domenii (rezistenţa materialelor, electrotehnică).

Dacă în electrotehnică şi în alte domenii există legi precise şi calculul este uşor de efectuat, în cazul instalaţiilor termoenergetice, unde problema este mult mai complexă şi cu diferite particularităţi, nu există pînă în prezent o metodă de analiză. Autorul consideră că prin prezentul studiu se dau indicaţii de un real folos termoenergeticienilor. În cazul sistemelor termodinamice, prezenta metodă utilizează doar primul principiu al termodinamicii. Se poate utiliza în continuare şi principiul al doilea al termodinamicii şi găsi de exemplu nişte condiţii optime de funcţionare a instalaţiilor. Autorul îşi propune ca într-un alt studiu să prezinte modul de utilizare a metodei de analiză expuse, în cazul instalaţiilor frigorifice.

Bibliografie

1. Stamatescu, C., Tehnica frigului, Ed. tehnică, *1*, Bucureşti, 1972.
2. Niebergall, W., Sorptions-Kältemaschinen, Springer-Verlag, *7*, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
3. Porneală, S., Gheorghiu, C. şi Arfire, E. Ind. alim., *25*, nr. 5, 1974, p. 245.
4. Porneală, S. şi Cristian, I., Metode de compensare a concentraţiilor în instalaţiile frigorifice prin absorbţie în două trepte (lucrare nepublicată).
5. Meyer, G. Energie-Anwendung, *20*, nr. 9, 1971.
6. Călianu, D. Curs de electrotehnică şi maşini electrice, Galaţi, 1968.
7. Porneală, S. Stabilirea cu ajutorul calculatorului electronic a condiţiilor optime de funcţionare a instalaţiilor frigorifice cu freon 12. Rev. Chim. 27, nr. 2, 1976, p. 140.

* * *

LIUBA CORNEA
ILIE CRĂCIUN
ION ANGHELACHE

Dozarea spectrofotometrică a oxizilor de azot din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă

D.C.543.42.062:661.98

In order to determine the nitrogen oxides (NO_x) in the exhaust gases, there has been adopted the spectrophotometric method (Note II) which allows the global determination of nitrogen oxides ($NO + NO_2$) in a concentration field comprised between 2—5,000 ppm. The method is sensitive, easy to handle, comparatively rapid and does not require special apparatus or reagents available with dificulty. The relative error of the method is ±5%.

Oxizii de azot prezenți în gazele emise de motoarele cu ardere internă, sînt prezentați în principal de NO și NO_2 (N_2O_4) și se notează convențional cu NO_x. Concentrația acestora variază cu natura carburanților și cu condițiile de funcționare ale diferitelor tipuri de motoare [1, 2].

Pentru dozarea NO_x din gazele de eșapament, se folosesc în prezent metode spectrale în I.R. [3—5] și în U V [4, 6—8], spectrometria de masă [9], metode bazate pe fenomenul de chemiluminiscență [10—11], cromatografia de gaze [12—18], metode electrochimice [19], acidimetrice [20], colorimetrice [3, 4, 21—28] etc.

Pe baza tehnicilor amintite, s-au construit o serie de analizoare comerciale, unele dintre ele permițînd înregistrarea continuă a concentrațiilor de NO_x.

Avantajele și dezavantajele diferitelor tehnici folosite la dozarea NO_x, sînt analizate comparativ într-o serie de studii bibliografice și experimentale [26—29].

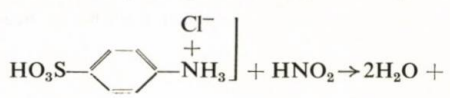
În scopul dozării NO_x din gazele de eșapament, în lucrarea de față s-a adoptat metoda colorimetrică S a l t z m a n [21]—modificată, care permite dozarea globală a NO_x ($NO + NO_2$), într-un domeniu cuprins între 2—5 000 p.p.m. (concentrații întîlnite curent în gazele de eșapament). Metoda este simplă din punct de vedere al manoperei, sensibilă, relativ rapidă și nu necesită o aparatură specială sau reactivi greu accesibili.

Principiul metodei

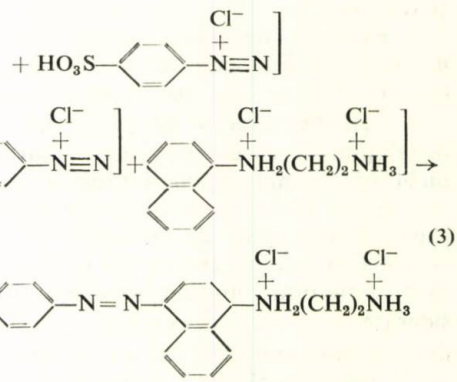
Metoda de dozare a NO_x are la bază reacția de diazotare dintre anionul nitrit (rezultat din interacțiunea NO_2 cu apa) și acidul sulfanilic în prezența acidului acetic, urmată de cuplarea sării de diazoniu rezultată, cu clorhidratul N-naftiletilendiamină.

Reacțiile ce au loc se pot formula prin următoarea schemă simplificată:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad (1)$$



(2)



(3)

Azoderivatul rezultat are o culoare roșu-violet și prezintă un maxim de absorbție caracteristic la 550 nm.

Pentru determinarea concentrațiilor de NO_x, absorbanța soluțiilor se compară cu o curbă de etalonare trasată pentru concentrații cunoscute de azotit de sodiu.

În scopul dozării globale a NO_x din gazele de eșapament, este necesar ca în prealabil NO să fie oxidat cantitativ la NO_2.

Partea experimentală

Aparatură și materiale

Spectrofotometru Spekol, Carl-Zeiss Jena, fiole de sticlă, seringi, baloane cotate, pipete gradate, agitator mecanic.

Reactivi

— Reactivul (Saltzman) utilizat la determinarea NO_x, a fost preparat astfel: 5 g acid sulfanilic, 0,05 g N-(1-naftil)-etilendiaminădiclorhidrat, 50 ml acid acetic glacial, au fost dizolvate într-un balon de 1 l. Toate substanțele utilizate au fost de puritate p.a. Este recomandat ca reactivul să fie păstrat în sticle de culoare închisă și la rece.

— Soluția standard de nitrit de sodiu a fost preparată prin dizolvarea în apă bidistilată a 0,0203 g $NaNO_2$, într-un balon cotat de 1 *l*; 1 ml din această

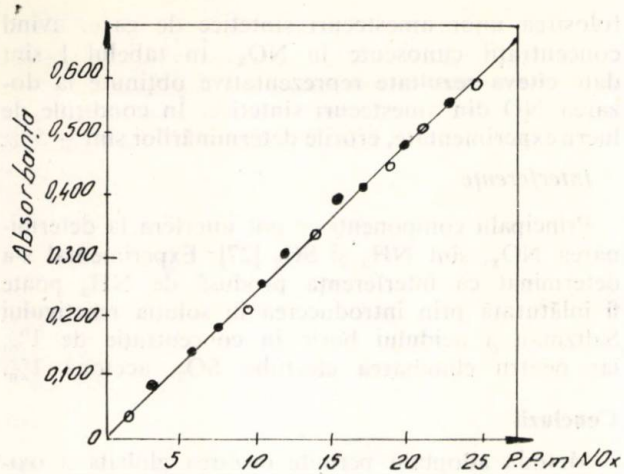


Fig. 1. Variația absorbanței în funcție de concentrația NO_x:
○ — valori obținute cu soluții de $NaNO_2$; ● — valori obținute cu NO_2—gaz.

soluție dezvoltă în prezența reactivului Saltzman o coloratie echivalentă cu 10 μl NO_2, respectiv cu 10 p.p.m. NO_2, la 760 mm Hg și 25°C.

— Oxidul de azot a fost obținut prin reacția azotitului de sodiu cu sulfatul feros, în mediu de H_2SO_4 [35]. S-au folosit de asemenea amestecuri sintetice de NO în N_2 (cu concentrații de 900 și 4 000 p.p.m.) livrate de firma Air Products and Chemicals Inc. S.U.A.

— Bioxidul de azot s-a obținut prin oxidarea NO cu oxigen.

Trasarea curbei de etalonare

În baloane cotate de 25 ml, se introduc cu ajutorul unor pipete calibrate, volume de 0,1; 0,2..... 2 ml din soluția standard de $NaNO_2$, după care se completează la semn cu reactiv Saltzman și se agită timp de 15 min pentru dezvoltarea completă a culorii. Absorbanța soluțiilor a fost măsurată la lungimea de undă de 550 nm. Absorbanțelor măsurate, le corespund concentrații în NO_x de 1;2 ...20 p.p.m. Pe baza valorilor absorbanță-concentrație NO_x (p.p.m.), a fost trasată curba de etalonare, necesară la determinarea conținutului de NO_x din gazele de eșapament.

În condițiile de lucru aplicate s-a constatat că variația absorbanței soluției cu concentrația de NO_2 (pînă la 20 p.p.m.), este liniară (fig. 1).

Curba de calibrare a fost verificată prin folosirea unor amestecuri sintetice cu compoziții cunoscute de NO_2.

Prelevarea probelor de gaze

Prelevarea probelor în vederea dozării NO_x din gazele provenite de la motoarele cu ardere internă, pune probleme deosebite, deoarece concentrația oxizilor de azot variază relativ rapid atît cu locul de colectare din circuitul de evacuare al gazelor, cît și cu modul de prelevare. În același timp pot interveni denaturări ale compoziției de NO_x și în urma operațiilor de transport și transfer al probelor din recipientul de colectare, la aparatul ce efectuează analizele. Modificările ce apar se pot explica prin chemosorbția oxizilor de azot pe pereții interiori ai recipientului și de asemenea prin interacțiunea chimică dintre NO_x și apă sau alți componenți prezenți în gazele de evacuare (hidrocarburi, aldehide, CO etc.).

Încercările de a doza NO_x din probele recoltate în recipienți de cauciuc, fiole de sticlă sau pungi de polietilenă, nu au dus la rezultate satisfăcătoare.

În metoda adoptată, gazele sînt colectate și introduse la analiză cu ajutorul unor seringi, imediat după evacuarea lor din motor. Înainte de colectare, acestea trec într-o tobă de omogenizare și apoi printr-un condensator răcit cu apă. Probele de gaz se colectează după ieșirea acestora din condensator (la 20°C).

Uscarea probelor de gaz

În scopul eliminării apei din gazele de evacuare, în literatura de specialitate s-au propus și aplicat o serie de metode, unele încercate și de noi și anume; reținerea apei cu ajutorul unor tuburi umplute cu $CaCl_2$ anhidră., P_2O_5, silicagel, site moleculare sau condensarea vaporilor de apă prin trecerea gazului printr-o trapă răcită cu zăpadă carbonică.

La utilizarea deshidratanților enumerați, rezultatele au fost neconcludente, erorile datorîndu-se chemosorbției NO_x pe suprafața deshidratanților sau în pelicula de apă reținută pe suprafața acestora. Nesatisfăcătoare s-a dovedit și metoda de reținere a apei printr-o trapă răcită cu zăpadă carbonică. Rezultate concordante s-au obținut prin folosirea dispozitivului descris în cadrul lucrării privind dozarea oxidului de carbon [38].

Modul de lucru

Probele de gaz prelevate cu ajutorul unor seringi de capacitate 5—20 ml (în funcție de concentrația de NO_x din gazele de eșapament) se introduc în fiole de sticlă ce conțin 25 ml reactiv Saltzman. Fiolele sînt prealabil purjate cu oxigen și parțial vidate pentru a nu crea o suprapresiune.

După introducerea probelor de gaz, fiolele se aduc la presiune normală, prin deschiderea robinetului lateral și atașarea la o sursă de oxigen.

Fiolele astfel pregătite sînt agitate 45 min, interval de timp care s-a găsit a fi optim atît pentru oxidarea cantitativă a NO la NO_2, pentru trecerea NO_2 în anionul nitrit, cît și pentru diazotarea și cuplarea aminelor din reactivul Saltzman cu ionul nitrit. Concentrații de NO_x din probele de analizat se determină prin extrapolarea absorbanțelor soluțiilor pe curba de etalonare. La calculul concentrației de NO_x se va ține cont atît de factorul de diluție a gazului, cît și de factorul de diluție a soluției; în cazul în care absorbanța soluției se situează în afara domeniului pentru care s-a trasat curba de etalonare, soluția se diluează cu reactiv Saltzman.

Rezultate și discuții

Oxidarea NO *la* NO_2

Așa după cum s-a mai menționat, pentru dozarea globală a NO_x din gazele de eșapament, este necesar ca în prealabil NO să fie oxidat cantitativ la NO_2.

În acest scop, în literatura de specialitate sînt menționate o serie de metode de oxidare atît în soluție (cu $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2) [30], în stare uscată

Tabelul 1

DATE PRIVIND REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA NO_2 DIN AMESTECURI SINTETICE, ÎN DOMENIUL DE CONCENTRAȚII 25—5.100 p.p.m.

Nr. determinare	p.p.m. NO_2(inO_3) introdus	p.p.m. NO_2 determinat	Eroare, %
1	24	23	4,1
2	45	43	4,4
3	110	104	5,4
4	170	163	4,1
5	250	240	4,0
6	400	385	3,7
7	750	728	2,9
8	1350	1385	2,6
9	2500	2430	2,8
10	3300	3158	4,3
11	4100	3890	5,1
12	4550	4305	5,4
13	5100	4810	5,7

($AgMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, CrO_3 depus pe suport de vată de sticlă) [31,32], cît și în stare gazoasă (cu ozon) [33], aer sau oxigen [34], în prezența unor adaosuri activante [36], în prezența sau absența radiațiilor în UV [36, 37].

Eficiența metodelor enumerate depinde de o serie de factori ca, de exemplu: concentrația de NO_x, raportul NO/NO_2, raportul agent de oxidare/NO, de felul contactării, de viteza de oxidare etc.

În metoda adoptată, ca agent de oxidare a NO din gazele de eșapament s-a utilizat oxigenul, introdus în exces în fiola de reacție.

În scopul verificării eficienței oxidării NO la NO_2, s-au folosit amestecuri conținînd concentrații cunoscute de NO. Concentrațiile de NO_2 determinate colorimetric, după oxidarea NO cu oxigen, corespund cu cele rezultate din calcul, în limitele erorilor experimentale ($\pm$ 5%).

Pentru oxidarea NO la NO_2 s-au încercat și o serie de alți agenți de oxidare ca, de exemplu, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ și H_2O_2, în soluție. Aceste încercări nu au condus la rezultate concludente. De altfel și datele din literatură privind eficiența oxidării cu agenții menționați, sînt contradictorii. Rezultate mai bune s-au obținut prin oxidarea cu anhidridă cromică, dar numai în cazul folosirii unei anhidride pure și perfect anhidre, lucru care este greu de realizat pentru analizele de serie.

Conversia NO_2 *în anionul nitrit* (NO_2^-)

În metoda adoptată pentru dozarea oxizilor de azot, rezultatele determinărilor depind de conversia NO_2 în anion NO_2^- (rezultat prin reacția bioxidului de azot cu apa), de reacțiile secundare ce pot avea loc în procesul de diazotare și cuplare, de modul de contactare, etc. Pentru concentrații de NO_x de pînă la 100 p.p.m., Saltzman a stabilit pe cale experimentală că valoarea factorului de transformare este de 0,72 [21]. Valoarea acestui factor a fost confirmată și în condițiile noastre de lucru, prin folosirea unor amestecuri sintetice de gaze, avînd concentrații cunoscute în NO_x. În tabelul 1 sînt date cîteva rezultate reprezentative obținute la dozarea NO din amestecuri sintetice. În condițiile de lucru experimentate, erorile determinărilor sînt $\pm$5%.

Interferențe

Principalii componenți ce pot interfera la determinarea NO_x, sînt NH_3 și SO_2 [27]. Experimental s-a determinat că interferența produsă de NH_3 poate fi înlăturată prin introducerea în soluția reactivului Saltzman a acidului boric în concentrație de 1%, iar pentru eliminarea efectului SO_2, acetonă 1%.

Concluzii

Metoda adoptată permite dozarea globală a oxizilor de azot ($NO+NO_2$) din gazele de eșapament.

Metoda este sensibilă, simplă din punct de vedere al manoperei și nu necesită o aparatură specială sau reactivi greu accesibili.

Prin tehnica folosită, se pot decela cantități de NO_x cuprinse intre 2—5000 p.p.m., cu o eroare relativă de $\pm$5%.

Metoda este relativ rapidă, într-un interval de circa 90 min putîndu-se efectua simultan 20 de determinări.

Bibliografie

1. Ludwig, R. J., J. Inst. Petrol, **50**, nr. 491, 1964, p. 297.
2. Dimitriades, B., Fillis C. F., Zeizinger D. E., Adv. in cromatography, vol. III, Eds. J. C. Gidings-R. A. Keller, New York, 1969.
3. Fisher, G. E., Hulls T, A., J. Air Pollut. Control Ass., **20**, 1970, p. 666.
4. Dimitriades, B., Methods for determining nitrogen oxides in automotive exhausts, Bull. Mines Rept. Inv., No. 7133, 1968.
5. Haust, L. P., Morreal, J. A., Air Pollut. Control Ass., **18**, 1968, p. 754.
6. Thomas, M., McLeod J. A., Anal. Chem., **28**, 1965, p. 1810.
7. Comer, S. W., Jensen A. V., Anal. Chem., **36**, 1964, p. 799.
8. Shvangiradze, R. R., Giamagidze, S. M., Gvilava, M. F., Zhur. Priklad. Spectrosk., **4**, 1966, p. 79.
9. Campan, R. M., Neerman J. C., SAE Auto Eng. Congr., Detroit, Mich., ian. 1966, paper 660116.
10. Fontijin, A., Sabadel, A. J., Ronco, R. J., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 575.
11. Liberti, A., Chim. Ind., **54** 1972, p. 793.
12. Dörng, C. E., Geier, R., Roske, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **73**, 1972, p. 399.
13. Quinlan, C. W., Kittrell, J. T., J. Cromatog. Sci., **10**, 1972, p. 691.
14. Mekeer, E. E., Smirnova, G. D., Izvest. Akad. Nauk Kazach, S.S.S.R. Ser. Khim., **19**, 1969, p. 87.
15. Tunstall, E. I. H., Cromatografia, **1**, 1968, p. 477.
16. Zlatkis, A., Kauffman, H. R., Durbin, D. E., J. Cromatog. Sci., **8**, 1970, p. 416.
17. Dietz, R. N., Anal. Chem., **40**, nr. 10, 1968, p. 1576.
18. Lawson, A., J. Cromatog. Sci., **8**, 1970, p. 731.
19. Martini, R. D., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 1102.
20. Fauchet, H. L., McRigh, T. C., Graham, H. C., Anal. Chem., **38**, 1966, p. 1090.
21. Saltzman, B. E., Anal. Chem., **25**, 1954, p. 1949.
22. Saltzman, B. E., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 135.
23. Saltzman, B. E., Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1100.
24. Saltzman, B. E., Wartburg, E., Anal. Chem., **37**, 1965, p. 1261.
25. Stratmann, J., Boock, M., Air-Water Pollut. J., **10**, 1966, p. 313.
26. Huigen, J. C., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 407.
27. Fisher, G. E., Becknell, D. F., Anal. Chem. **'44**, 1972, p. 863.
28. Halsted, C. J., Nation, G. H., Turner, L., Analyst, **97**, 1972, p. 55.
29. Trestianu, D. M., Studii și cercetări de chimie, **22**, nr. 1, 1974, p. 91.
30. Eyzat, P., Gulbert, J. C., J. Inst. Fr. Petrol, **4**, 1967, p, 689.
31. Bethell, K. D., Shaw, J. T., Thomas, A. C., Chem. and Ind., **3**, 1968, p. 91.
32. Wilson, D., Kopcynski S. L., J. Air Pollut. Control Ass., 18, 1968, p. 160.
33. Thomas, M. D. et. al., Anal. Chem., **28**, 1965, p. 1810.
34. Nicksik, S. W., Harkins, J. M., Anal. Chem. 34, 1962, p. 985.
35. Axente, D., Rev. Chim., **10**, 1969, p. 592.
36. * * *, Nature, **190**, 1961, p. 435.
37. Navalihina, N. D., J. Anal. Himii, **2**, 1972, p. 134.
38. Anghelache, I., Rev. Chim. **26**, nr. **11**, 1975, p. 962

▲ ▲ ▲

BĂLAȘA TOMI
CORNELIU MANOLIU

Determinarea argintului în zeoliți artificiali prin spectrofotometrie de absorbție atomică

D.C. 543.422.25: 546.57.661.183.6

The paper shows the possibilities offered by atomic absorbtion spectroscopy for determining silver content in artificial zeolites. Silver is separated from zeolite by nitric acid extraction 1:1 on water bath, for 12—14 hr, when practically the extraction is completed. One can determine silver concentrations between 1 and 10% with ±1,5% relative error.

În ultima vreme se folosesc din ce în ce mai des zeoliți artificiali în care metalul alcalin (Na) a fost înlocuit parțial sau total cu metale ca Ni, Co, Ag etc. De aici a apărut necesitatea de a determina conținutul în aceste metale, în speță a argintului.

Argintul este un metal care se pretează foarte bine la determinarea prin spectrofotometrie de flacără prin absorbție atomică [1—15], fiind practic lipsit de interferențe, având o comportare din punct de vedere al absorbției atomice, asemănătoare elementelor Cu, Zn, Pt, Pd.

Problema majoră în această determinare o constituie modul de aducere în soluție a argintului din probă, dat fiind că prin prezența argintului alături de un alumino-silicat, solubilizarea totală a probei devine dificilă. Din acest motiv, s-a încercat dozarea argintului prin extragere, tratînd proba cu acid azotic. Metoda a dat, după cum se va vedea mai departe, rezultate satisfăcătoare.

Partea experimentală

Aparatura folosită

— spectrofotometru de absorbție atomică SP 90 A UNICAM, prevăzut cu arzător laminar pentru absorbție cu amestec gazos aer—acetilenă
— lampă spectrală pentru argint—UNICAM
— înregistrator SP 22
— compresor aer SP 92

Condiții de înregistrare

— lungimea de undă $\lambda = 328{,}1$ nm
— deschiderea fantei = 0,1 mm
— înălțimea arzătorului = 1 cm
— sensibilitate = joasă
— amplificare = 5
— atenuare = 2
— fără filtru
— debit aer = 5 l/min
— debit acetilenă = 1 l/min

Trasarea curbei de calibrare

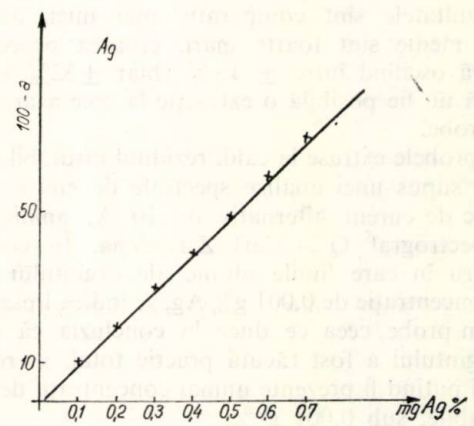
Pentru trasarea curbei de calibrare s-a preparat o soluție de argint etalon de bază, dizolvînd 0,100 g argint metalic fir, spectral pur JM50 în cantitatea minimă necesară de acid azotic 1 : 1 (lipsit de Cl). După dizolvare, soluția se aduce la semn într-un balon cotat de 500 cm³, completîndu-se cantitativ cu apă distilată.

Din această soluție de bază, s-a preparat un set de etaloane în baloane cotate de 100 cm³, adăugînd de la 1 la 10 cm³, completînd la semn cu apă distilată. După omogenizare, se fotometrează în condițiile de lucru arătate. Din datele experimentale obținute, se trasează într-un sistem de axe carteziene, curba de calibrare, avînd în abscisă concentrațiile în argint, iar pe ordonată, absorbanța corespunzătoare. În același timp, se poate calcula ecuația curbei de calibrare (dreapta cea mai probabilă care trece prin punctele experimental stabilite) prin metoda celor mai mici pătrate. În tabelul 1 sînt redate datele experimentale obținute la trasarea curbei de calibrare și calculul ecuației din care se poate observa că dispersia punctelor experimentale ($s = 0{,}33$) este foarte mică (subunitară), ceea ce are drept rezultat, o precizie foarte mare a măsurătorilor. În figura 1 se redă aspectul grafic al curbei de calibrare.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE

mg % Ag, x	100-a, y	Rezultate	
0,1	10,0		
0,2	19,5	$n = 7$	$A_0 = 0{,}0$
0,3	30,5	$\Sigma x = 2{,}8$	$A_1 = 98{,}57$
0,4	39,0	$\Sigma y = 276{,}0$	
0,5	49,0	$\Sigma xy = 138{,}0$	$s = 0{,}33$
0,6	59,5	$\Sigma x^2 = 1{,}40$	
0,7	69,0	$(\Sigma x)^2 = 7{,}84$	$y = 98{,}57\ x$



În tabelul 1 s-a notat cu x concentrația etaloanelor în mg Ag%, iar cu y valoarea transmisiei citite în absorbție adică 100—a. Ecuația curbei fiind de forma $y = A_0 + A_1 x$, fiecare termen al ecuației s-a calculat cu ajutorul relațiilor:

$$A_1 = \frac{n\,\Sigma x \cdot y - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \text{ și } A_0 = \frac{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y - \Sigma x \cdot \Sigma xy}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

unde n reprezintă numărul determinărilor, Σx = suma concentrațiilor, Σy = suma transmisiei citite, Σxy = = suma produsului concentrației cu transmisia corespunzătoare citită, Σx^2 = suma pătratelor concentrațiilor. A_1 și A_0 sînt termenii ecuației. S reprezintă eroarea (abaterea) și se obține din relația:

$$S = \sqrt{\frac{(y_c - y_e)^2}{n-2}}.$$

y_e este valoarea transmisiei (100—a) citite experimental și y_c reprezintă valoarea calculată cu ajutorul ecuației găsite. În tabelele 2, 3 și 4, mai apare valoarea x_m care reprezintă media aritmetică a concentraților. s are aceași semnificație ca mai sus, iar s_m, reprezintă abaterea medie obținută din relația: $s_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$

$E\%$ (eroarea relativă procentuală) calculîndu-se din relația: $\pm E\% = \frac{100 \cdot s_m \cdot t}{x_m}$

unde t reprezintă variabila student din tabele pentru o valoare de 95% a intervalului de confidență.

Prelucrarea probelor

Se cîntăresc 0,1—0,2 g probă cu o precizie de ± 0,002 g, proba fiind în prealabil foarte fin mojarată într-un mojar de agat. Se aduce într-un pahar și se tratează cu 10—20 cm³ soluție acid azotic 1 : 1, după care se lasă pe o baie de apă la fierbere timp de 12—14 ore. Se filtrează și se spală bine reziduul cu apă, aducînd filtratul și apele de spălare într-un balon cotat de 100 cm³. Soluția astfel obținută, în funcție de conținutul de argint, se fotometrează ca atare, sau se diluează corespunzător.

Rezultate și discuții

În tabelele 2, 3 și 4 sînt redate datele experimentale obținute la prelucrarea a trei probe, la care s-a făcut în paralel și o extracție cu acid azotic la rece. Se observă imediat că în cazul extracției la cald, erorile analitice procentuale relative nu trec de ±1,50%. În schimb, la extracția la rece, pe lîngă faptul că rezultatele sînt comparativ mai mici, abaterile de la medie sînt foarte mari, eroarea procentuală relativă oscilînd între ± 15 și chiar ±32%, ceea ce face să nu fie posibilă o extracție la rece a argintului din probe.

La probele extrase la cald, reziduul insolubil rămas, a fost supus unei analize spectrale de emisie în arc electric de curent alternativ de 10 A, analizate cu un spectrograf Q 24 Carl Zeiss-Jena. În condițiile de lucru în care liniile ultime ale argintului dispar la o concentrație de 0,001 g% Ag, se indică lipsa argintului în probe, ceea ce duce la concluzia că extracția argintului a fost făcută practic total, în reziduul probei putînd fi prezente numai concentrații de argint neglijabile, sub 0,001 g %.

Cu toate că procedeul de extracție la cald este de durată, el are avantajul că este extrem de simplu și rezultatele obținute sînt mulțumitoare.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Ag ÎN PROBA R_3

Extracție la cald		Extracție la rece	
3,16 g%Ag		2,20 g %Ag	
3,20	$x_m = 3{,}146$ g Ag%	3,00	$x_m = 2{,}350$ g Ag%
3,18	$s = \pm 0{,}059$	1,70	$s = \pm 0{,}55$
3,20		2,50	$s_m = \pm 0{,}275$
3,09	$s_m = \pm 0{,}020$		$E,\% = \pm 32{,}48$
3,06			
3,08	$E\% = \pm 1{,}466$		
3,10			

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Ag ÎN PROBA R_2

Extracție la cald		Extracție la rece	
2,76 g%Ag		2,23 g%Ag	
2,76	$x_m = 2{,}726$ g Ag%	2,07	$x_m = 1{,}95$ g Ag%
2,69	$s = \pm 0{,}033$	1,80	$s = \pm 0{,}244$
2,70	$s_m = \pm 0{,}015$	1,70	$s_m = \pm 0{,}122$
2,72	$E\% = \pm 1{,}414$		$E,\% = \pm 13{,}36$

Tabelul 4

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Ag ÎN PROBA R_4

Extracție la cald		Extracție la rece	
2,80 g%Ag		1,65g %Ag	
2,77	$x_m = 2{,}774$ g Ag%	1,70	$x_m = 1{,}392$ g Ag%
2,78	$s = \pm 0{,}0155$	1,02	$s = \pm 0{,}16$
2,78	$s_m = \pm 0.007$	1,20	$s_m = \pm 0{,}08$
2,76	$E\% = \pm 0{,}648$		$E,\% = \pm 15{,}94$

Concluzii

Se poate afirma cu certitudine că s-a elaborat un procedeu extrem de simplu pentru determinarea argintului din zeoliți artificiali, cu rezultate mulțumitoare, eroarea relativă procentuală fiind sub ± 1,5%. Metoda de determinare prin absorbție atomică este lipsită de interferențe.

Bibliografie

1. Rawling, B. S., Amos, M. D., Greaves M. C., Australasian Inst. Mining. Met. Proc., 1961, p. 199.
2. Schuler, V. C. O., Jansen, A. V., James G. S., J. S. African Inst. Mining. Met., **62**, 1962, p. 807.
3. Wilson, L., Anal. Chim. Acta., 30. 1964, p. 377.
4. Ginzburg, V. L., Livshits, D. M., Satarina, G. I., Zh. Analit. Khim **19**, 1964, p. 1089.
5. Coeda, A. G., Jimenez Seco, J. L., Rev. Metal., **1**, 1965, p. 158.
6. Rubeska, I., Sulcek, Z. Moldan, B. Anal. Chim. Acta., **37**, 1967, p. 27.
7. Heinrich, G., Spitzer, H. Tesik, G., Z. Anal. Chem., **226**, 1967, p. 124.
8. Spitzer, H., Tesik, G. Z. Anal. Chem., **232**, 1967, p. 40.
9. Hauffman, Jr. C., Mensik, J. D. Rader, L. F. U. S. Geol. Surv. Profess. Paper **550**, B, B 189 1966.
10. Stupar, J., Microchim Acta 4, nr. 5, 1966, p. 722.
11. Lockyer, R., Hames, G. E. Analyst *84*, 1959, p. 385.
12. Greaves, M. C., Nature **199**, 1963, p. 552.
13. Belcher, R., Dagnall, R. M. West, T. S. Talanta **11**, 1964. p. 1257.
14. Khalifa, H., Erd., L. Svehla, G. Acta. Chim. Acad. Sci, Hing., **41**, 1964, p. 187.
15. Belcher, B., Beleva, St. Dancheva, R. Rudodobiv Met., **18**, 1964.

▲ ▲ ▲

GHEORGHE MORAIT
GHEORGHE ZUCHI

Dozarea spectrofotometrică a ionului cupric folosind esterul monoetilic al acidului α-etilamino -*o*-hidroxibenzilfosfonic. I

D.C.543.42.062:546.56

The monoethylic esther of the α — ethylamino-*o*-hydroxibenzylphosphonic (EAHBF) acid possessing in its molecule functional analytical and analytical active groups has the capacity of binding the cupric ion with which it forms a time-stable green complex. By using this reaction, a new spectrophotometric method has been worked out for the determination of this ion at *p*H = 5. 6. The statistical calculus performed with the electronic computer by the regression analysis and the smallest-square method has demonstrated that the method suggested allows the determination of this ion at concentrations comprised between 0.63×10^{-4} and 6.3×10^{-4} g/ml, the errors being very small.

Schwartzenbach şi colaboratorii [1] arătau în 1949 că dacă în complexonele obţinute şi folosite pentru complexarea ionilor calciu şi magneziu se înlocuieşte gruparea — CH_2—COOH cu gruparea —CH_2—PO_3H_2, se obţin reactivi cu o putere de complexare superioară a acestor ioni.

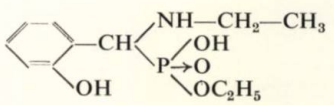
Aceasta a atras atenţia diferiţilor cercetători care au folosit acizii aminofosfonici derivaţi de la etilendiamină [2—11], precum şi de la acidul nitrilotriacetic [1,12], acidul fosfonometil-1,2-diaminociclohexan [13], acidul aminoizopropilfosfonic şi acidul aminobenzildifosfonic [10, 14, 15], în formarea de diverşi chelaţi.

S-au studiat capacităţile de complexare cu ionii metalelor alcalino-pământoase, Cu^{2+}, Fe^{3+}, lantanide, Be^{2+} etc. şi s-au stabilit tipurile de complecşi pe care-i pot forma cu aceştia, determinîndu-se şi constantele de stabilitate ale chelaţilor formaţi. Datele sînt însă contradictorii, mai ales între Irani şi colaboratorii [16] şi Hendrickson [12]. De asemenea, formulările complecşilor chelaţi formaţi ridică o serie de probleme asupra cărora diverşi cercetători au păreri diferite.

Giron-Forest, într-o serie de lucrări reia problema folosirii acestor reactivi în procesele de complexare [17, 18].

Dată fiind importanţa semnalată în ultimul timp a acestor compuşi aminoalchilfosfonici în diferite domenii de activitate, precum şi descoperirea făcută de Horiguchi şi Kandatsu [19] prin evidenţierea prezenţei acidului 2-aminoetilfosfonic în organismele vii, care au determinat un mare număr de cercetări biologice extrem de valoroase [20—22], autorii au luat în studiu prepararea unor noi compuşi aminoalchilfosfonici şi studierea capacităţii de complexare a acestora cu diverşi ioni metalici, precum şi studierea proprietăţilor farmacodinamice.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute cu esterul monoetilic al acidului α— etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (EAHBF):



la determinarea ionului Cu^{2+}.

Ionul cupric avînd 17 electroni pe ultimul înveliş electronic, prezintă o tendinţă accentuată de a forma combinaţii complexe cu diferiţi reactivi care conţin atomi uşor polarizabili (C, N, S), şi cu unii reactivi cu oxigen în moleculă. De fapt, el ocupă o poziţie intermediară între ionii cu structură nesaturată şi cei cu o structură pseudosaturată, manifestînd proprietăţi mai apropiate de ultimii.

Reactivul EAHBF (sub formă de ester) posedă în molecula sa 2 grupări funcţional analitice (fosfonică şi hidroxil fenolică) precum şi o grupare analitic activă (—NH—). Prin aceste funcţiuni, reactivul poate lega ionul cupric în chelaţi pentaatomici cu o stabilitate maximă, ceea ce se manifestă prin schimbarea culorii, complexul format fiind de culoare verde la *p*H = 5,6.

Această capacitate de complexare s-a folosit la stabilirea unei noi metode de dozare spectrofotometrică a acestui ion.

Pentru aceasta autorii au studiat absorbanţele complexului în funcţie de lungimea de undă, de timp, de *p*H şi de concentraţie. S-a făcut calculul statistic şi rezultatele obţinute au fost interpretate în limbaj. Fortrand la calculatorul electronic.

Reactivii

— Soluţii de reactiv în apă bidistilată în concentraţii de 1%;

— Soluţii de $Cu(CH_3—COO)_2 \cdot 4H_2O$ (G.M. = 199,63) în apă bidistilată în concentraţii de 5.10^{-2}M.

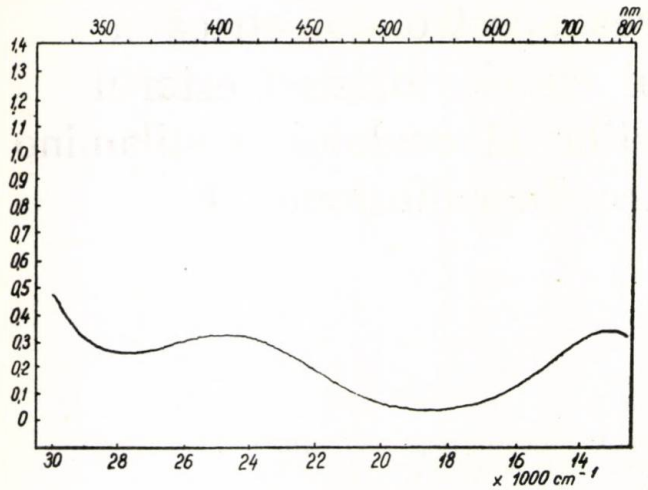


Fig. 1. Complexul EAHBF-Cu. Variația absorbanței în funcție de lungimea de undă.

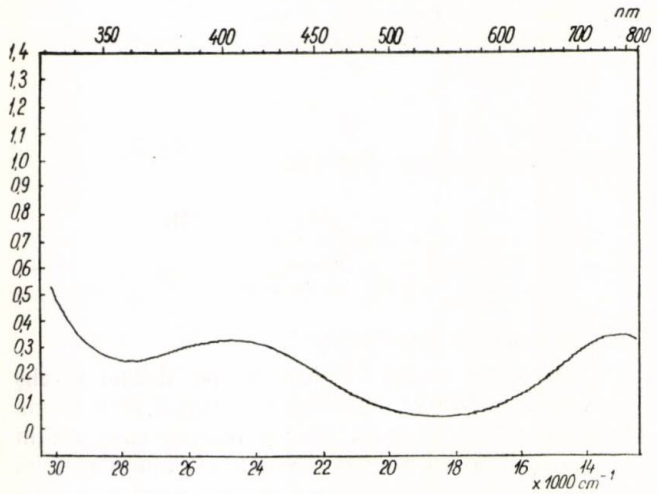


Fig. 2. Complexul EAHBF-Cu. Variația absorbanței în funcție de timp (5—65′).

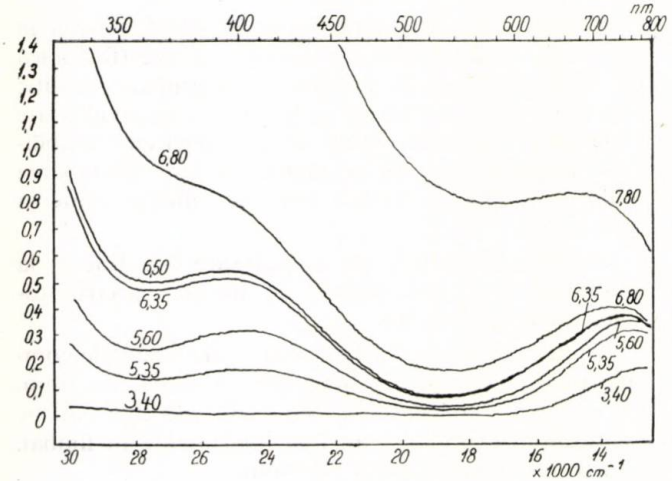


Fig. 3. Complexul EAHBF-Cu. Variația absorbanței în funcție de *p*H.

Determinarea absorbanței în funcție de lungimea de undă

Într-un balon cotat de 25 ml, se aduce 1 ml soluție de reactiv 5.10^{-2}m, se adaugă 5 ml soluție de acetat cupric 5.10^{-2} m și se completează cu apă bidistilată la semn; *p*H-ul este 5,6. Citirile s-au făcut la un spectrofotometru Spekord UV — VIS Carl Zeiss-Jena cu înregistrare automată în domeniul spectral cuprins între 13 000—54 000 cm^{-1} (viteza de 1x).

Chelatul format prezintă două absorbanțe maxime la 410 nm și 760 nm (fig. 1).

S-a studiat în continuare absorbanța în funcție de timp, citirile fiind făcute la același aparat din cinci în cinci minute. Culoarea se stabilizează după cinci minute, nemodificîndu-se timp de 65 min, ceea ce este suficient pentru efectuarea determinării spectrofotometrice (fig. 2).

Întrucît în literatura de specialitate se menționează importanța mediului în comportarea acestor reactivi [23, 24], autorii au urmărit și variația absorbanței în funcție de *p*H-ul soluției. Aceste valori s-au determinat la un *p*H-metru Radelkis — R.P.U. Se constată că la un *p*H prea acid sau prea alcalin, stabilitatea complexului este foarte mult modificată, producîndu-se modificări vizibile. La un *p*H 5,6 soluția prezintă un maximum de stabilitate (fig. 3).

Studiul variației absorbanței în funcție de concentrație

În baloane cotate de 25 ml se pipetează din soluția de acetat cupric de concentrație 5.10^{-2} m, volume cuprinse între 1—10 ml, se adaugă cîte 1 ml soluție de reactiv 1%, după care se completează la semn cu apă bidistilată; *p*H-ul soluțiilor de analizat se ajustează la 5,6 prin adăugarea de acetat de amoniu 2N.

Determinările s-au efectuat la spectrofotometru VSU-2p Carl Zeiss-Jena, în cuve de 1 cm și la lungimea de undă de 760 nm. Rezultatele obținute sînt înscrise în figura 4 și în tabelul 1.

Calculul statistic.

Calculul statistic al erorilor și verificarea metodei s-au făcut după indicațiile din literatură [25—26], la mașina electronică de calcul în limbajul Fortrand (tabelul 1).

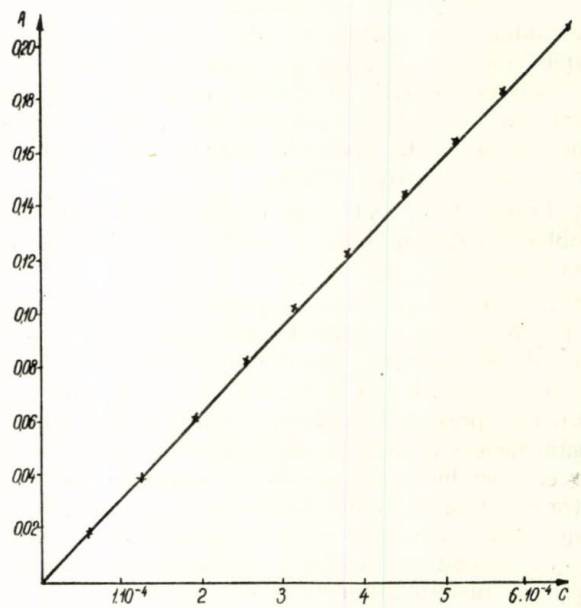


Fig. 4. Complexul EAHBF-Cu. Variația absorbanței în funcție de concentrație.

Tabelul 1

COMPLEXUL EAHBF/Cu^{2+}. CALCULUL STATISTIC

Nr. crt.	x	x^2	y	y^2	xy	$(x+y)$	$(x+y)^2$
1	0,06364	0,0040498	0,022	0,000484	0,0014000	0,085638	0,0073339
2	0,12728	0,0161992	0,042	0,001764	0,0053456	0,169276	0,0286544
3	0,19091	0,0364482	0,062	0,003844	0,0118367	0,252914	0,0639655
4	0,25455	0,0647967	0,082	0,006724	0,0208733	0,336552	0,1132672
5	0,31819	0,1012449	0,102	0,010404	0,0324554	0,420190	0,1765596
6	0,38183	0,1457926	0,122	0,014884	0,0465830	0,503828	0,2538427
7	0,44547	0,1984400	0,142	0,020164	0,0632562	0,587466	0,3451163
8	0,50910	0,2591869	0,162	0,026244	0,0824748	0,671104	0,4503806
9	0,57274	0,3280288	0,182	0,033124	0,1042383	0,754738	0,5696294
10	0,63638	0,4049744	0,204	0,041616	0,1298207	0,840376	0,7062318
	3,50008	1,5591614	1,122	0,159252	0,4982840	4,622082	2,7149814

$\bar{x} = 0{,}35001$ $\quad \bar{y} = 0{,}1122$ $\quad \sigma x = 0{,}18279$ $\quad \sigma y = 0{,}05776$

$R = 1 \text{ tg } = 0{,}0$

$x = 3{,}16437\ y - 0{,}00503$ $\quad m_1 = 0{,}31599\text{EOO}$

$y = 0{,}31599\ x + 0{,}00160$ $\quad m_2 = 0{,}31602\text{EOO}$

VERIFICARE

$\Sigma\ (x+y)^2$	$= 2{,}714981410996$
$\Sigma\ x^2$	$= 1{,}559161418996$
$\Sigma\ y^2$	$= 0{,}159252000000$
$\Sigma\ 2\ (xy)$	$= 0{,}996567992000$
	$2{,}714981410996$

Coeficientul de corelație r s-a calculat după formula:

$$\frac{\left[\frac{1}{n}\Sigma xy\right] - \bar{x}\bar{y}}{\sigma x\, \sigma y} = r$$

obținîndu-se valoarea $r=1$, ceea ce ne arată dependența liniară dintre absorbanță și concentrație.

Abaterile standard σ_x și σ_y au fost calculate cu ajutorul relațiilor:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{n} - \bar{x}^2} \qquad \sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma y^2}{n} - \bar{y}^2}$$

Analiza de regresie liniară, studiată cu ajutorul ecuațiilor:

$$y - \bar{y} = r\frac{\sigma y}{\sigma x}(x - \bar{x});\ x - \bar{x} = r\frac{\sigma x}{\sigma y}(y - \bar{y})$$

ne-a confirmat existența a două drepte care se confundă, unghiul dintre drepte fiind dat de relația:

$$\frac{m_2 - m_1}{1 + m_1 m_2} = tg\,\alpha$$

în care m_1 și m_2 reprezintă coeficienții unghiulari ai dreptelor care se calculează astfel:

$$m_1 = r\frac{\sigma y}{\sigma x} \text{ și } m_2 = \frac{1}{r}\cdot\frac{\sigma y}{\sigma x}$$

Verificarea calculelor se face conform relației:

$$\Sigma(x+y)^2 = \Sigma(x^2 + 2xy + y^2)$$

prin care se obțin valori identice.

Concluzii

S-a studiat capacitatea de complexare între esterul monoetilic al acidului α-etilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic și ionul cupric cu care formează un complex solubil de culoare verde, la *p*H 5,6. Complexul format, cu o mare stabilitate în timp, prezintă absorbanțe caracteristice la 410 nm și 760 nm. Folosind această reacție de complexare, s-a stabilit o nouă metodă spectrofotometrică de determinare a ionului Cu^{2+}.

Metoda permite dozarea unor cantități de ordinul $0{,}63\cdot10^{-4}$—$6{,}3.10^{-4}$ g/ml. Calculul statistic confirmă că legea Lambert-Beer este verificată pentru domeniul de concentrație menționat.

Bibliografie

1. Schwartzenbach, G., Ackermann, H., Ruckstuhl, P., Helvetica Chim. Acta **32**, 1949, p. 1175.
2. Westerback, S. J., Rajan, K. S., Martell, H. E., J. Am. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 2567.
3. Dyatlova, N. M., Kabacinik, M. I., Medved, T. Ya., Rudomino, M. V., Belugin, Yu. F., Doklady Akad. Nauk S. S. S.R., **161**, 1965, p. 607.
4. Nesterback, S. J., Martell, A. E., Nature, **178**, 1956, p. 321.
5. Kabacinik, M. I., Dyatlova, N. M., Medved, T. Ya., Medinstev, V. V., Rudomino, M. V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **164**, 1965, p. 1311. C. A. **64**, 6067 b, 1966.
6. Rajan, K. S., Murase, I., Martell, A. E., J. Am. Chem. Soc. *91*, 1969, p. 4408.
7. Medved, T. Ya., Rudomino, M. V., Dyatlova, N. M., Kabacinik, M. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. *6*, 1968, p. 1211.
8. Tikhonova, L. I., Zh. Neorg. Khim. *13*, 1968, p. 2687; C. A. *70*, 14903 d, 1969.
9. Kabacinik, M. I., Medved, T. Ya., Dyatlova, N. M., Rudomino, M. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim *7*, 1967, p. 1501.
10. Dyatlova, N. M., Medinstev, V. V., Medved, T. Ya., Kabacinik, M. I., Zh. Obsch. Khim. *38*, 1968, p. 1065.
11. Dyatlova, N. M., Medinstev, V. V., Medved, T. Ya., Kabacinik, M. I., Zh. Obsch. Khim. *38*, 1968, p. 1076.
12. Hendrickson, H. S., Analyt. Chem. *39*, 1967, p. 998.
13. Banks, C. V., Yerick, R. E., Anal. Chim. Acta *20*, 1959, p. 301.
14. Dyatlova, N. M., Medintsev, V. V., Balashova, T. M., Medved T. Ya., Zh. Obsch. Khim *39*, 1969, p. 186.
15. Dyatlova, N. M., Medintsev, V. V., Balashova, T. M., Medved, T. Ya., Kabacinik, M. I., Zh. Obsch. Khim. *39*, 1969, p. 329.
16. Irani, R. R., Carter, R. P., Powell, R., Ind. Chim. Belge *38*, 1967, p. 723.
17. Giron-Forest, D., Thèse soutenu a Lyon 1970.
18. Giron-Forest, D., Thomas, G., Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 296.
19. Horiguchi, M., Kandatsu, M., Nature *184* 1959, p. 901.
20. Le Pogam, J., Jensen, H., Neuzil, E., Garrigou-Lagrange, C., Bull. Soc. Chim. France, *12*, 1973, p. 3389.
21. Schimizu, H., Kakimoto, M., Nakajima, T., Kanazawa, A., Sand, J., Nature *207*, 1965, p. 1197.
22. Alhadeff, J. A., Daves, G. D. Jr., Biochemistry *9*, 1970, p. 4867.
23. Uhling, E., Achilles, W., Z. Chem. *5*, 1965, p. 109.
24. Uhling, E., Achilles, W., J. Prakt. Chem. *311*, 1969, p. 529.
25. Batuner, L. M., Pozin, M. E., Metode matematice în tehnică, Ed. tehnică București 1956, p. 486.
26. Steinbach, M., Prelucrarea statistică în medicină și biologie, Ed. Acad. R.P.R., 1961, p. 233.

▲ ▲ ▲

IOAN A. MOLNAR
CAMENA PANTELI

Proprietățile fizico-chimice ale acidului flavianic

D.C. 547.653.1:547.964.4

The modifications in the absorption spectra and the solubility of the flavianic acid (2,4-dinitro-7-sulphonaphtol) have been studied as a function of *p*H and the neutralization curve. It has been found that the flavianic acid assumes as a function of the *p*H seven different successive forms which can be explained by dissociation phenomena.

În lucrările anterioare s-au studiat modificările spectrului de absorbție, ale solubilității și sensul migrării la electroliză al acidului picric în funcție de *p*H și s-a arătat că acidul picric în funcție de *p*H trece printr-un număr de modificări prezentînd șase forme diferite [1, 2]. Studiul modificărilor spectrelor de absorbție ale dinitro 2—6-paracrezolului în funcție de *p*H arată că această substanță în scară de *p*H prezintă de asemenea șase forme diferite [3].

În continuarea acestor lucrări, s-au studiat modificările spectrelor de absorbție și ale solubilității acidului flavianic (2,4-dinitro-7-sulfonaftol) în funcție de *p*H. Acidul flavianic este foarte des folosit la prepararea unor aminoacizi și polipeptide bazice, cu care dă combinații puțin solubile, fapt pentru care cunoașterea modificărilor proprietăților lui în funcție de *p*H prezintă interes.

Tehnici de lucru

Determinările de *p*H cuprins între valorile 1 și 12 s-au efectuat potențiometric, cele sub *p*H = 1 și peste 12 au fost calculate din concentrația acidului sulfuric sau a hidroxidului de sodiu.

Spectrele de absorbție au fost determinate în U.V. și în vizibil cu un spectrofotometru U.V. model SP 1800 Unicam și Spekol Zeiss. Concentrațiile soluțiilor de acid flavianic au fost cuprinse între 5 și 40 mg/l. S-au folosit cuve de diferite dimensiuni, avînd lungimea între 5 și 20 mm, în așa fel încît valorile absorbanțelor citite să fie cuprinse între 0,10 și 1,0. Cuvele au fost umplute complet și acoperite cu o lamelă de sticlă pentru a împiedica carbonatarea soluțiilor alcaline în timpul determinărilor. În lucrare valorile absorbanțelor sînt exprimate în $A^{1\%}_{1\,cm}$

Pentru observația vizuală a virajelor acidului flavianic în funcție de *p*H s-a preparat o serie de soluții în eprubete cu dop avînd diferite valori de *p*H și o concentrație constantă de 20 mg/l acid flavianic. În acest fel se pot observa foarte ușor modificările de tentă.

Pentru studiul solubilității în funcție de *p*H la soluția de acid flavianic de 1 sau de 5%, s-au adăugat cantități cunoscute de apă distilată lipsită de bioxid de carbon și cantități cunoscute de soluție de hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu, respectiv acid sulfuric, în vase de sticlă închise cu dop. S-a format un precipitat. Vasele au fost introduse în băi termostate la +5°C (±1°), în cazul soluțiilor acide, și la +20°C (±1°), în cazul soluțiilor alcaline și au fost menținute la o temperatură constantă sub agitare timp de 40 de ore, apoi s-a oprit agitarea, și după depunerea precipitatului, în supernatant, după o diluare corespunzătoare cu soluție de fosfat disodic 0,1%, s-a determinat conținutul în acid flavianic spectrofotometric la 430 nm, lungime de undă la care $A^{1\%}_{1\,cm} = 480$.

La observația vizuală a virajelor în funcție de *p*H, s-a constatat că acidul flavianic prezintă șase forme diferit colorate, reprezentate în figura 1. În mediu acid se observă 2 viraje succesive și în mediu alcalin 3.

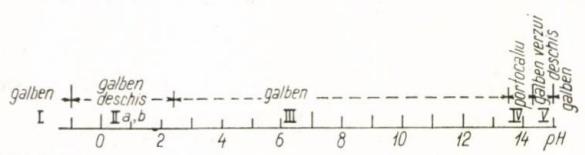


Fig. 1

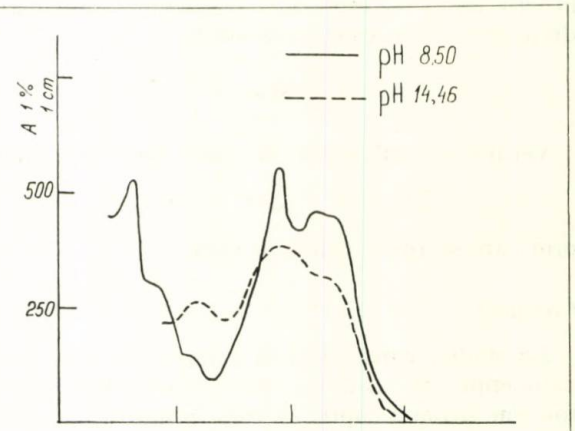


Fig. 2

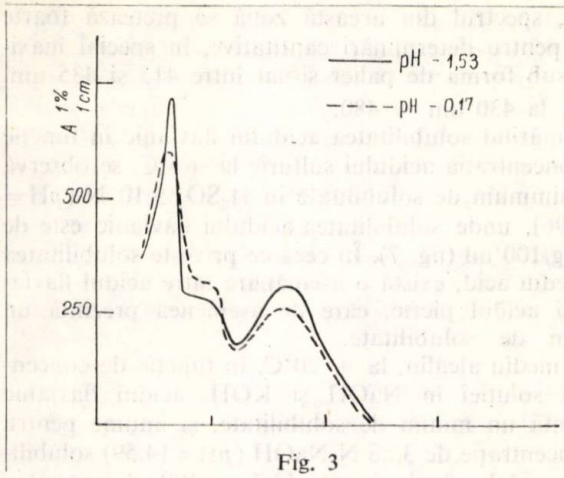


Fig. 3

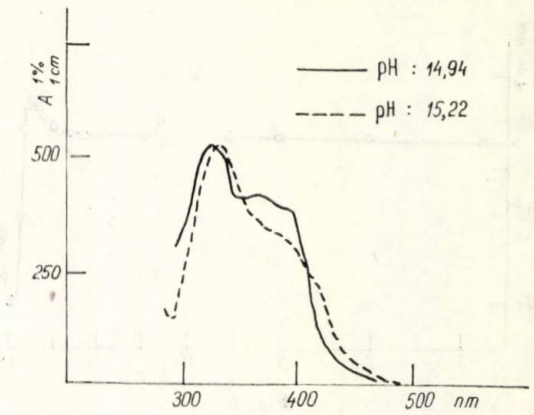


Fig. 4

În continuare, s-a trecut la determinarea spectrelor de absorbție în U.V. și în vizibil. Legea lui Beer-Lambert pentru concentrațiile studiate, cuprinse între 5 și 40 mg/l, se verifică între 240 și 500 nm la toate valorile de *p*H, cu condiția ca soluțiile cu concentrații diferite să aibă același *p*H.

Urmărind modificările spectrale, s-a constatat că acidul flavianic în funcție de *p*H prezintă șase forme diferite, spectrele acestor forme fiind redate în figurile 1, 2, 3, iar unele caracteristici în tabelul 1.

Modificările spectrale în mediu acid au putut să fie urmărite foarte bine la o singură lungime de undă, 430 nm, și sînt reprezentate în figura 5. Modificările observate în mediu alcalin au putut fi puse mai bine în evidență prin urmărirea raportului absorbanțelor la două lungimi de undă, 470 și 430 nm (fig. 6).

Din aceste date, folosind ecuațiile lui Michaelis [3, 4] și ale lui Vlès și Gex [5, 6, 7], s-a putut calcula coeficientul de disociere a reacției, care are loc la un *p*H cuprins între 1,0 și 4,5, ce corespunde disocierii funcției fenolice. *p*K calculat este 2,45. Pentru celelalte reacții, din cauză că într-un interval mic de *p*H apar mai multe reacții succesive, nu se pot obține decît valori aproximative.

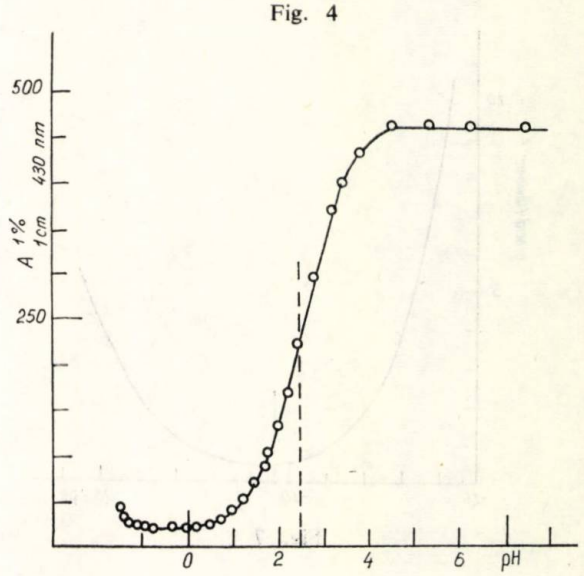


Fig. 5

Pentru explicarea mai bună a reacțiilor care au loc în mediul acid, s-a determinat curba de neutralizare a soluției apoase de acid flavianic cu NaOH N. Soluția inițială a avut un *p*H = 0,9. După consumarea a 1 echivalent molar de NaOH, *p*H a atins valoarea de

Tabelul 1

*p*H	Poziția maximelor, $A^{1\%}_{1cm}$			Poziția palierelor, $A^{1\%}_{1cm}$	Poziția minimelor, $A^{1\%}_{1cm}$	
−1,53	265 (725)	360 (305)		284−296 (280)	317 (167)	
−0,17	259 (605)	357 (255)		284−296 (320)	316 (162)	
8,50	259 (525)	390 (550)	415−435 (480)	284−289 (290)	335 (85)	407 (412)
14,46	317 (255)	398 (410)		— —	344 (215)	
14,94	317−332 (525)			355−380 (415)	— —	
15,22	330 (525)			— —	290 (130)	

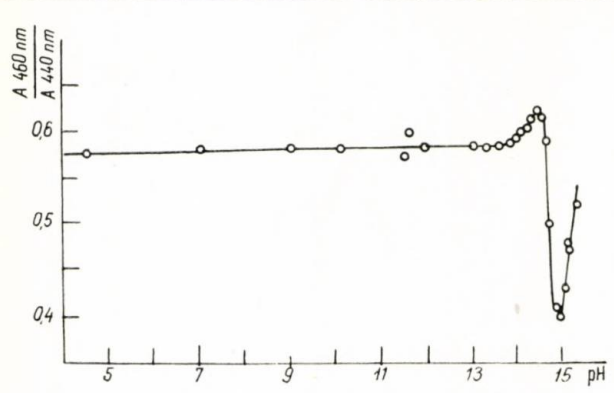


Fig. 6

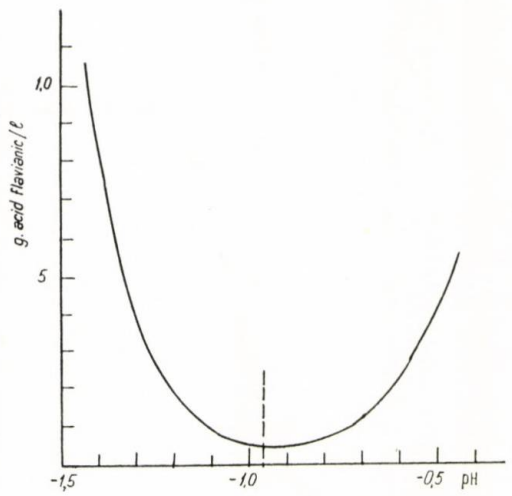


Fig. 7

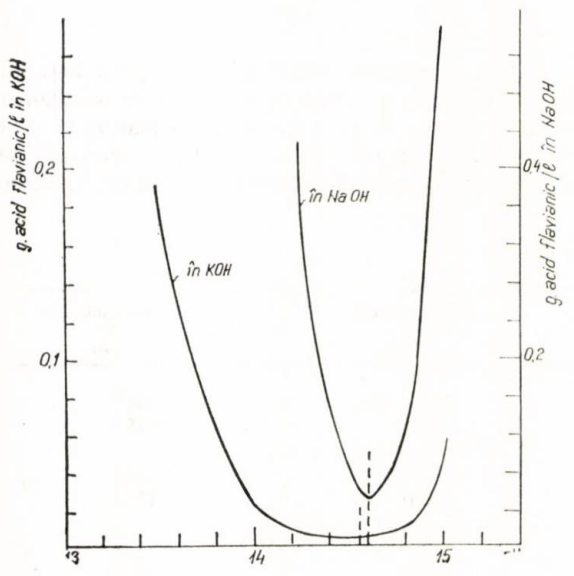


Fig. 8

1,45, ceea ce arată că prima valenţă a acidului flavianic, disocierea funcţiei — SO_3H la $pH = 1{,}45$, este totală. Această reacţie nu este însoţită de modificarea spectrului de absorbţie în zona studiată.

Avînd în vedere că în domeniul de pH cuprins între 6 şi 13 spectrul de absorbţie nu suferă modificări, spectrul din această zonă se pretează foarte bine pentru determinări cantitative, în special maximul sub forma de palier situat între 415 şi 435 nm. $A^{1\%}_{1\,cm}$ la 430 nm = 480.

Urmărind solubilitatea acidului flavianic în funcţie de concentraţia acidului sulfuric la +5°C, se observă un minimum de solubilitate în H_2SO_4 9,10 N ($pH = 0{,}96$), unde solubilitatea acidului flavianic este de 49 mg/100 ml (fig. 7). În ceea ce priveşte solubilitatea în mediu acid, există o asemănare între acidul flavianic şi acidul picric, care de asemenea prezintă un minim de solubilitate.

În mediu alcalin, la + 20°C, în funcţie de concentraţia soluţiei în NaOH şi KOH, acidul flavianic prezintă un minim de solubilitate, şi anume pentru o concentraţie de 3,86 N NaOH ($pH = 14{,}59$) solubilitatea acidului flavianic este 43,7 mg/100 ml, iar pentru o concentraţie de 3,67 N KOH ($pH = 14{,}56$), solubilitatea acidului flavianic este de 0,48 mg/100 ml. În mediu alcalin, de asemenea este o foarte mare asemănare între diagramele ce prezintă solubilitatea acidului picric şi a acidului flavianic. Pentru ambele este caracteristică o foarte slabă solubilitate a sării de potasiu la minimul de solubilitate faţă de sarea de sodiu. Minimul de solubilitate a acidului flavianic în NaOH şi KOH este situat la valori de pH mai mari decît în cazul acidului picric.

Fenomenele observate pot fi interpretate printr-o serie de reacţii de disociere. La $pH = 0{,}96$ acidul flavianic trece printr-un minim de solubilitate, ceea ce corespunde unui minim de disociere, respectiv punctului izoelectric. Sub pH —0,96, acidul flavianic, la fel cum se întîmplă şi cu acidul picric, asociază un H^+, care se poate fixa fie la funcţia —SO_3H, fie la —OH. La valori de pH superioare faţă de —0,96, disociază mai întîi H^+ de la funcţia — SO_3H, reacţie care nu este însoţită de modificări ale spectrului în zona studiată, apoi între $pH = 1{,}5$—4,5 disociază H^+ de la funcţia fenolică, ceea ce este însoţită de apariţia unei benzi de absorbţie la lungimi de undă mai mari, caracteristic pentru acidul picric şi pentru alţi fenoli

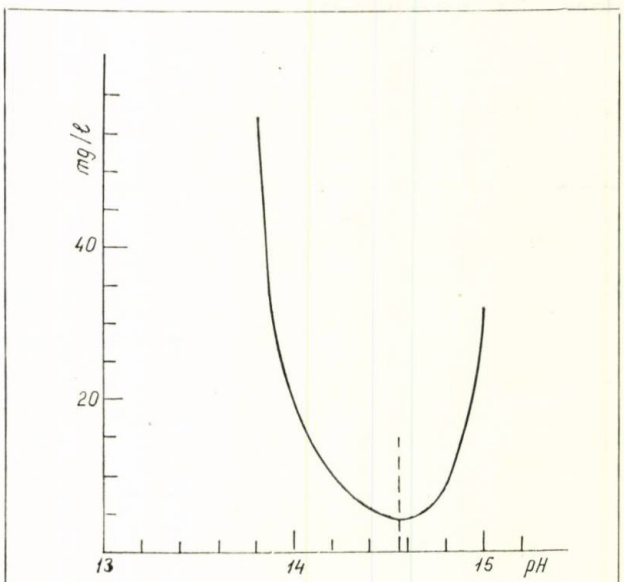
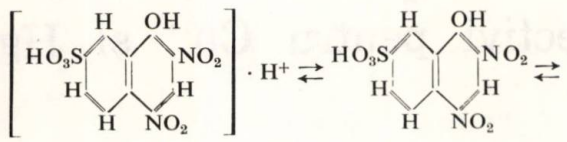


Fig. 9

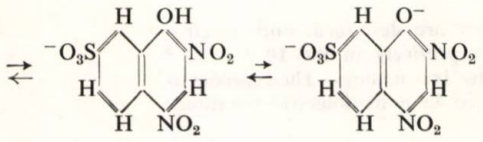
nitrați. Prin urmare, fenomenele observate în mediu acid pot fi explicate prin următoarele reacții:



pK_1: < -1

(I) (II)

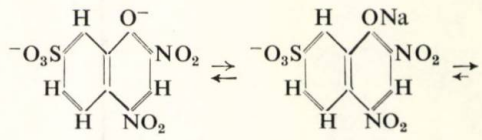
pH_i: $-0,96$



pK_2: între 0—2 pK_3: 2,45

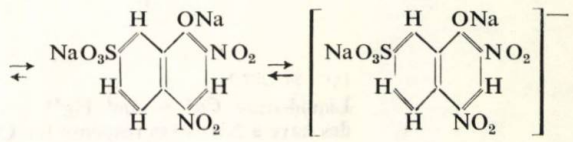
(III) (IV)

În mediu alcalin, prin creșterea valorii pH, mai întîi se formează sarea monosodică a acidului flavianic la funcția fenolică, reacție pentru care sînt caracteristice modificarea spectrului și apariția coloratiei roșie-portocalie, ceea ce s-a observat și în cazul acidului picric și al altor fenoli nitrați. La valori de pH și mai ridicate urmează o altă modificare a spectrului și scăderea solubilității prin formarea sării disodice nedisociate. În această zonă, acidul flavianic trece printr-un minim de solubilitate la un $p\mathrm{H} = 14,59$, care imită un punct izoelectric ($p\mathrm{H}_{if}$). Apoi, solubilitatea crește și spectrul de absorbție se modifică. Această reacție poate fi explicată prin disocierea unui H^+, respectiv a hidrogenului din poziția 3. Prin urmare, fenomenele observate în mediul alcalin pot fi explicate prin următoarele reacții:



pK_4: 14,0—14,5

(IV) (V)



pK_5: $< 14,6$ pK_6: $> 14,6$

(VI) (VII)

pH_{if}: 14,59

Concluzii

Pe baza rezultatelor experimentale obținute prin studierea modificărilor spectrelor de absorbție, ale solubilității acidului flavianic în funcție de pH și ale curbei de neutralizare, s-a constatat că acidul flavianic în funcție de pH trece prin șapte forme succesive diferite. Toate modificările observate pot fi explicate prin fenomene de disociere.

Bibliografie

1. Molnar, I. A., C. R. **201**, 1935, p. 59.
2. Molnar, I. A., Arch. Phys. Biol. **12**, 1935, p. 286.
3. Molnar, I. A., Rev. Chim. **26**, nr. 2, 1975, p. 157.
4. Michaelis, L., Biochem. Z. **109**, 1920, p. 165; **319**, 1921, p. 307.
5. Vlès, F., Arch. Phys. Biol. **4**, 1926, p. 285.
6. Vlès, F. și Gex, M., Arch. Phys. Biol. **6**, 1927, p. 69.
7. Gex, M., Arch. Phys. Biol. **10**, 1933, p. 257.

* * *

PROCEDEU DE OBȚINERE A DIMETILDIFENILTRICLORETANULUI CU ACȚIUNE INSECTICIDĂ

BREVET R.S.R. NR. 58300

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dimetildifeniltricloretanului, substanță cu o puternică acțiune insecticidă, prin condensarea cloralului (tricloracetaldehidei) cu toluen în prezența H_2SO_4 concentrat (oleum), realizat în două trepte:

În prima se tratează un mol cloral cu 2,4 moli/toluen (excesul de toluen servind ca dizolvant), la temperatura de 15°C, în prezență de oleum, timp de 3 ore, sub agitare; în treapta a doua, se adaugă restul de 0,6 mol toluen, continuîndu-se agitarea timp de 3 ore la, temperatura de 30°C.

Avantajele procedeului constau în faptul că: permite reprofilarea instalațiilor producătoare de DDT; economisește monoclorbenzenul folosit la fabricarea DDT fiind înlocuit cu toluenul, care este mult mai ieftin și mai ușor de procurat; produsul este ușor solubil în solvenți organici și manifestă o activitate mai bună decît a DDT față de insectele rezistente; cantitatea de reziduuri de produse agricole, după circa o lună de la tratament, este mai mică decît în cazul DDT.

Dosar nr. 68.537
Data înregistrării: 21.10.1971
Data publicării: 20.05.1975

Autori:
Ing. Bernard Vaisbuch
Ing. Constantin Popa
Biol. Cristina Popescu
Chim. Alexandru Polizu

Int. Cl.: A 01 N 9/34
Cl.: 45 1, 9/34
Titular:
Combinatul petrochimic — Borzești.

VASILE V. COȘOFREȚ

Obținerea și valorificarea analitică a unor noi tipuri de electrozi ion-selectivi pentru Cu^{2+} și Hg^{2+}

D.C. 543.257.2

Liquid-state Cu^{2+} — and Hg^{2+} — sensitive electrodes are described. Both electrodes have a Nernstian response for Cu^{2+} and Hg^{2+} respectively in the $10^{-1} - 10^{-5}$ range. The response times of the electrodes are under two minutes. The reproductibility is satisfactory. The electrodes have been used in potentiometric titrations.

Unul dintre cei mai importanți factori ce au condus la revitalizarea potențiometriei analitice a fost fără îndoială apariția și dezvoltarea într-un ritm foarte rapid a electrozilor ion-selectivi. Ei sînt acum folosiți cu succes în analiza biomedicală, în analiza apelor și cercetări oceanografice, precum și în laboratoare la determinări analitice de rutină. Dezvoltarea pe scară largă a acestor electrozi a dus de asemenea la creșterea interesului privind îmbunătățirea tehnicilor de măsurare.

Problema principală ce se ridică în cazul obținerii electrozilor-membrană ion-selectivi în stare lichidă este cea de ordin mecanic. Este necesar, spre exemplu, ca membrana lichidă să fie în contact electrolitic cu soluția apoasă de măsurat, dar orice amestecare a celor două faze lichide trebuie să fie minimă. Alte caracteristici cerute de către membranele lichide includ stabilitate termică și fotochimică, înaltă puritate, compatibilitate cu elementul intern de referință și o înaltă capacitate de schimb.

În cîteva lucrări anterioare [1—9] s-a arătat posibilitatea obținerii de electrozi ion-selectivi în stare lichidă prin impregnarea unei bare de grafit, atașată la capătul inferior al unui tub de teflon, cu diferiți chelați metalici extrași în solvenți organici adecvați, nemiscibili cu apa. De asemenea Růžička și Rald [10] au realizat un electrod-membrană I^-— selectiv în stare lichidă, pe același principiu, utilizînd ca membrană lichidă iod în benzen, mesitilen sau tetraclorură de carbon.

În prezenta lucrare se arată posibilitatea utilizării chelaților difeniltiocarbazidei cu Cu^{2+} și Hg^{2+}, extrași în cloroform, drept membrane lichide pentru obținerea a noi electrozi-membrană Cu^{2+} — și respectiv Hg^{2+} — selectivi.

Considerații teoretice

Între cationii bivalenți M^{2+}(Cu^{2+} și respectiv Hg^{2+}) din faza apoasă (slab acidă și respectiv acidă) și difeniltiocarbazidă (H_2DFT) din faza organică ($CHCl_3$) se stabilește, următorul echilibru ce duce la formarea unor chelați extractibili de tipul $M(HDFT)_2$:

$$(M^{2+})_a + 2\,(H_2DFT)_0 \rightleftarrows (M(HDFT)_2)_0 + 2(H^+)_a \quad (1)$$

Este foarte posibil, ca în mediu acid, așa cum este condus echilibrul (1), un echivalent de metal să înlocuiască hidrogenul dintr-o grupă imino=NH și să se lege coordinativ cu azotul altei grupe imino. Indicii *a* și *o* se referă la faza apoasă și respectiv la faza organică.

Echilibrul (1) este caracterizat de următoarea constantă de echilibru, *K:*

$$K = \frac{[M(HDFT)_2]_0\,[H^+]_a^2}{[M^{2+}]_a\,[H_2DFT]_0^2} \quad (2)$$

În cazul cînd materialul suport (bara de grafit în cazul de față) ar fi „dotat" numai cu reactivul H_2DFT (acid slab) în faza organică, potențialul electrodului conținînd această membrană ar fi dat de o ecuație tip Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_a}{[H_2DFT]_0} \quad (3)$$

unde E_0 reprezintă potențialul standard, valabil pentru $[H^+]_a/[H_2DFT]_o = 1$, $[H^+]_a$ reprezentînd concentrația în ioni de hidrogen în faza apoasă, iar $[H_2DFT]_o$ — concentrația la echilibru a reactivului în faza organică; $\frac{RT}{F}$ reprezintă factorul Nernst.

Înlocuind raportul $\frac{[H^+]_a}{[H_2DFT]_o}$ din ecuația (2) în ecuația (3) se obține:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K \frac{[M^{2+}]_a}{[M(HDFT)_2]_o} \quad (4)$$

În cazul unei valori *K* suficient de mari, tot reactivul este convertit în forma chelatului metalic și deci:

$$C_{H_2DFT} = 2\,[M(HDFT)_2]_o \quad (5)$$

Cu acest considerent, ecuația (4) devine:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K - \frac{RT}{2F} \ln C_{H_2DFT} + \frac{RT}{2F} \ln [M^{2+}]_a \quad (6)$$

Această expresie poate fi simplificată ținînd cont de faptul că primii trei termeni sînt mărimi constante. Deci:

$$E_0' = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln K - \frac{RT}{2F} \ln C_{H_2DFT} \quad (7)$$

Ecuația (6) se simplifică astfel:

$$E = E_0' + \frac{RT}{2F} \ln [M^{2+}]_a \quad (8)$$

Această ecuație exprimă dependența potențialului de membrană de concentrația M^{2+} (Cu^{2+} și respectiv Hg^{2+}) din soluția apoasă de măsurat.

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

Măsurătorile de f.e.m. și *p*H s-au efectuat cu un *p*H-metru MV 84 (Clamann & Grahnert-Dresden) și cu potențiometrul Servogor S (Goerz Electro, Wien) iar curbele de titrare potențiometrică s-au trasat utilizînd *p*H-metrul Titrator TTT 1, prevăzut cu autobiureta ABU 12 și înregistratorul Titrigraf SBR 2c (Radiometer). Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod saturat de calomel (E.S.C.) tip K 401 (Radiometer). În cazul măsurătorilor cu electrodul membrană Hg^{2+}—selectiv, E.S.C. s-a conectat la soluția de măsurat printr-o punte de KNO_3 saturat. Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

Prepararea membranelor lichide

Membranele lichide (materiale electroactive) s-au obținut extrăgînd 10 cm^3 soluție 5.10^{-3}M. $CuSO_4$ (*p*H = 5,5) și respectiv 10 cm^3 soluție 5.10^{-3}M $Hg(NO_3)_2$ (*p*H = 1, realizat cu HNO_3) cu cîte 20 cm^3 soluție cloroformică de difeniltiocarbazidă (obținută prin dizolvarea unor cantități stoichiometrice de reactiv). După agitarea fazelor timp de 2 min, acestea s-au separat și uscat pe Na_2SO_4 anhidru și hîrtie de filtru, apoi s-au adus la baloane cotate de 100 cm^3 cu $CHCl_3$. În ambele cazuri, concentrațiile M^{2+} în faza organică au fost 5.10^{-4}M.

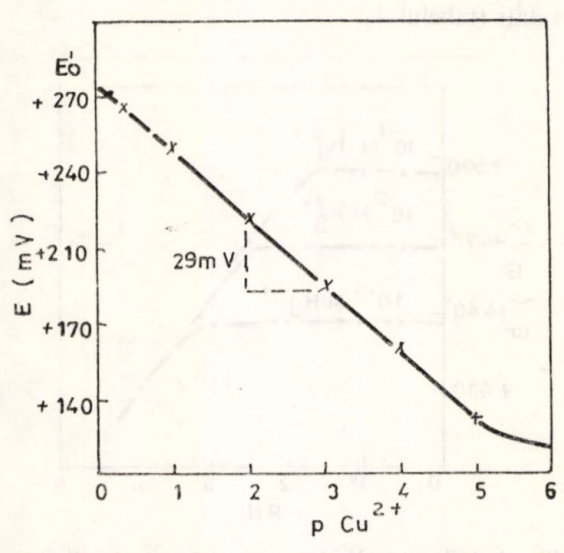


Fig. 1. Răspunsul electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă la soluții apoase de $CuSO_4$.

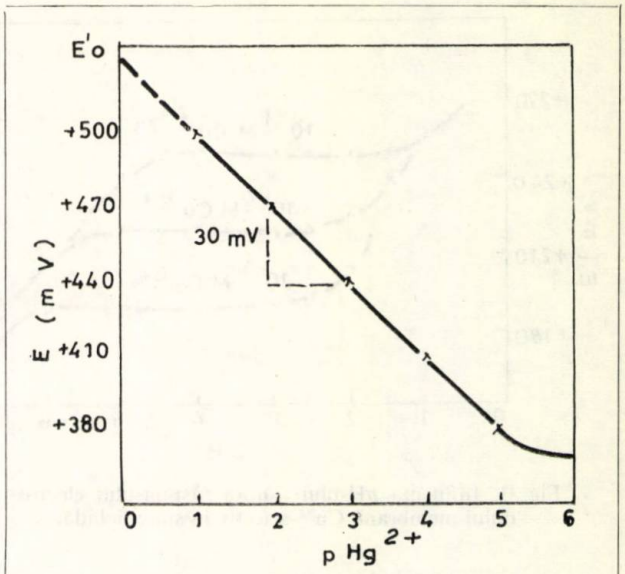


Fig. 2. Răspunsul electrodului-membrană Hg^{2+}-selectiv în stare lichidă la soluții apoase de $Hg(NO_3)_2$

Construcția electrozilor

Electrozii s-au construit așa cum s-a descris anterior [6—9], impregnînd materialul suport (bară de grafit $l = 15$ mm, $\varnothing = 6{,}5$ mm) cu chelații de Cu^{2+} și respectiv Hg^{2+} ai difeniltiocarbazidei în $CHCl_3$ (concentrație în ambele cazuri 5.10^{-4}M). Electrozii astfel obținuți se păstrează în aceeași fază organică ca cea internă, iar între măsurători se spală cu apă distilată.

Funcțiile de electrod

Măsurătorile de f.e.m. s-au realizat utilizînd următoarele celule electrochimice:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv	Cu^{2+} ($C_{Cu^{2+}}$) μ = 0,4 (KNO_3)	E.S.C.	(I)
Electrod-membrană Hg^{2+}-selectiv	Hg^{2+} ($C_{Hg^{2+}}$) μ = 0,4 (KNO_3)	KNO_3 sat.	E.S.C. (II)

unde $C_{Cu^{2+}}$ reprezintă concentrația Cu^{2+} variată în limitele 10^{-1}—10^{-6}M și $C_{Hg^{2+}}$ reprezintă concentrația Hg^{2+} variată între aceleași limite.

F.e.m. ale celulelor electrochimice I și II sînt date de două ecuații asemănătoare ecuației (8):

$$E_I = E_0' + 0{,}029 \log [Cu^{2+}] \quad (9)$$

și:

$$E_I = E_0' + 0{,}030 \log [Hg^{2+}] \quad (10)$$

unde E_0' reprezintă în ambele cazuri potențialele standard ale celulelor I și respectiv II.

Deoarece măsurătorile s-au efectuat la tărie ionică constantă (μ = 0,4, KNO_3), potențialul de joncțiune a fost ținut aproximativ constant.

În figurile 1 și 2 se reprezintă graficele E_I — $\log [Cu^{2+}]$ și respectiv E_I — $\log [Hg^{2+}]$.

Domeniul liniar de răspuns al electrozilor este 10^{-1}—10^{-5}M $CuSO_4$ cu o pantă de 29 mV/decadă de concentrație și respectiv 10^{-1}—10^{-5}M $Hg(NO_3)_2$ cu o pantă de 30 mV/decadă de concentrație. Prin extrapolarea curbelor din figurile 1 și 2 la $[Cu^{2+}] = 1$ și respectiv $[Hg^{2+}] = 1$ se obțin potențialele standard

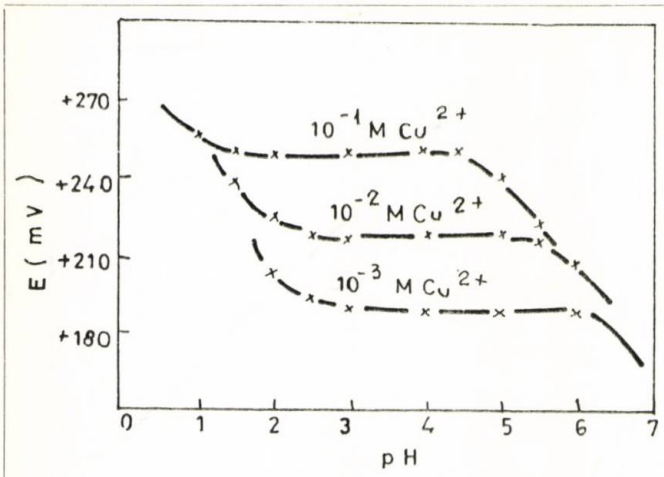


Fig. 3. Influența *p*H-ului asupra răspunsului electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă.

aparente ale electrozilor-membrană, față de E.S.C., ale căror valori sînt $E_0' = +280$ mV și respectiv $E_0' = +526$ mV, în acord cu a altor electrozi-membrană Cu^{2+} și respectiv Hg^{2+}—selectivi.

Influența p*H-ului*

În figurile 3 și 4 se prezintă efectul *p*H-ului în răspunsul electrozilor-membrană Cu^{2+}—și respectiv Hg^{2+}—selectivi în stare lichidă, la diferite concentrații de $CuSO_4$ și respectiv de $Hg(NO_3)_2$.

Domeniul de *p*H în care poate fi utilizat electrodul membrană Cu^{2+}—selectiv este cuprins între *p*H = 1,5—6,0 (acest domeniu este însă funcție de concentrația Cu^{2+} din faza apoasă). Toate măsurătorile directe de potențial s-au realizat în soluții de $CuSO_4$ cu *p*H cuprins între 4 și 5 (ajustat cu NaOH și H_2SO_4). În cazul electrodului-membrană Hg^{2+}—selectiv domeniul de *p*H în care potențialul rămîne constant este mult mai restrîns, datorită hidrolizei pronunțate a Hg^{2+}. Măsurătorile directe de potențial s-au făcut în acest caz la *p*H = 1,0 (realizat cu HNO_3).

Răspunsul dinamic al electrozilor

Caracteristicile de răspuns ale electrozilor s-au evaluat introducînd electrozii în soluții cu concentrații diferite de $CuSO_4$, respectiv $Hg(NO_3)_2$ (de obicei de 10 ori mai mari) și înregistrînd valorile f.e.m. în funcție de timp. Timpii de răspuns ai ambilor electrozi nu depășesc 2 min (în soluții concentrate, 10^{-1}—10^{-3}M, răspunsul electrozilor este instantaneu).

Selectivitatea electrozilor

Coeficienții de selectivitate $K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}$ și $K_{Hg^{2+},\,M^{z+}}$ au fost calculați prin metoda propusă de Srinivasan și Rechnitz [11] utilizînd relațiile:

$$\log K_{Cu^{2+},\,M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}029} + \log [Cu^{2+}] - \log[M^{z+}]^{2/z} \quad (11)$$

și

$$\log K_{Mg^{2+},\,H^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}030} + \log[Hg^{2+}] - \log[M^{z+}]^{2/z} \quad (12)$$

unde E_I în cazul relației (11) reprezintă f.e.m. a celulei (I) pentru $C_{Cu^{2+}} = 10^{-2}$M, iar E_{II}, f.e.m. a unei celule de tipul:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv	M^{z+} ($C_{M^{z+}} = 10^{-2}$M) $\mu = 0{,}4$ (KNO_3)	E.S.C. (III)

E_I în cazul relației (12) reprezintă f.e.m. a celulei II pentru $C_{Hg^{2+}} = 10^{-1}$M, iar E_{II} în cazul aceleeași relații, f.e.m. a unei celule de tipul IV:

Electrod-membrană Hg^{2+}-selectiv	M^{z+} ($C_{M^{z+}} = 10^{-1}$M) $\mu = 0{,}4$ (KNO_3)	KNO_3 sat.	E.S.C. (IV)

M^{z+} reprezintă în ambele cazuri cationi metalici ce formează cu difeniltiocarbazida chelați mai mult sau mai puțin stabili.

În tabelul 1 sînt trecute valorile coeficienților de selectivitate, $K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}$ și $K_{Hg^{2+},\,M^{z+}}$, calculați cu relațiile (11) și respectiv (12). În cazul electrodului-

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SELECTIVITATE PENTRU ELECTROZII-MEMBRANĂ Cu^{2+} ȘI Hg^{2+} — SELECTIVI ÎN STARE LICHIDĂ

Cationul interferent $(M)^{z+}$	$K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}$	$K_{Hg^{2+},\,M^{z+}}$
Sn^{2+}	$3{,}89.10^{-3}$	$< 10^{-6}$
Pb^{2+}	$1{,}91.10^{-2}$	$5{,}50.10^{-4}$
Fe^{2+}	$1{,}29.10^{-1}$	$2{,}95.10^{-4}$
Zn^{2+}	$8{,}61.10^{-3}$	$9{,}33.10^{-5}$
Cd^{2+}	$1{,}00.10^{-2}$	$2{,}51.10^{-3}$
Co^{2+}	$6{,}76.10^{-3}$	$4{,}37.10^{-4}$
Ni^{2+}	$2{,}82 \cdot 10^{-2}$	$7{,}94 \cdot 10^{-4}$
Ag^{+}	interferă	$2{,}35.10^{-5}$
Cu^{2+}	1	$2{,}75.10^{-4}$
Hg^{2+}	interferă	1

membrană Cu^{2+}—selectiv, cationii Hg^{2+} și Ag^{+} interferă pronunțat, datorită formării de către aceștia a unor complecși mai stabili cu difeniltiocarbazida. În schimb electrodul-membrană Hg^{2+}—selectiv prezintă înaltă selectivitate față de toți cationii metalici cercetați (tabelul 1).

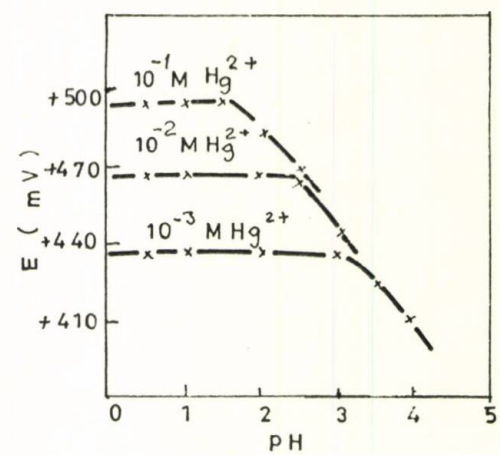


Fig. 4. Influența *p*H-ului asupra răspunsului electrodului-membrană Hg^{2+}-selectiv în stare lichidă.

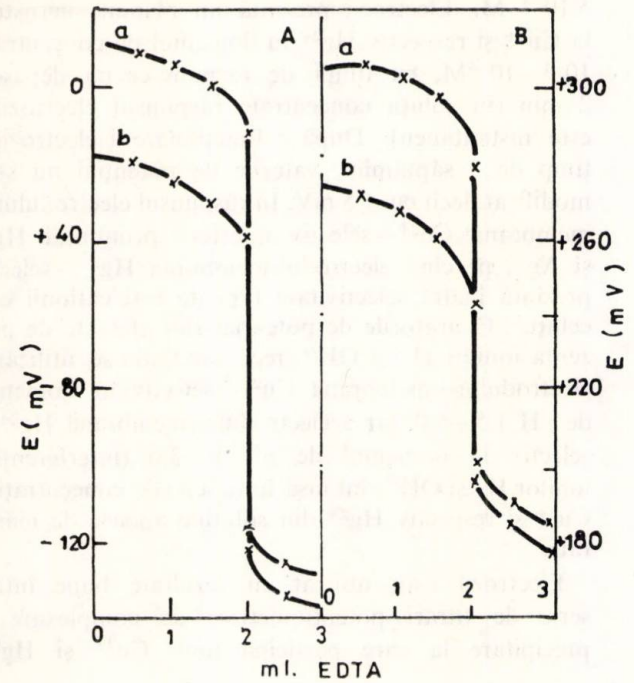


Fig. 5. Titrarea $CuSO_4$ (în NH_3 0,25 M) (A) şi a $Hg(NO_3)_2$ (pH = 6,0 realizat cu urotropină) (B) cu EDTA:

A — *a* — 10^{-2}M $CuSO_4$ + 10^{-1}M EDTA; A — *b* — 10^{-3}M $CuSO_4$ + + 10^{-2}M EDTA; B — *a* — 10^{-2}M $Hg(NO_3)_2$ + 10^{-1}M EDTA; B — *b* — 10^{-3}M $Hg(NO_3)_2$ + 10^{-2}M EDTA.

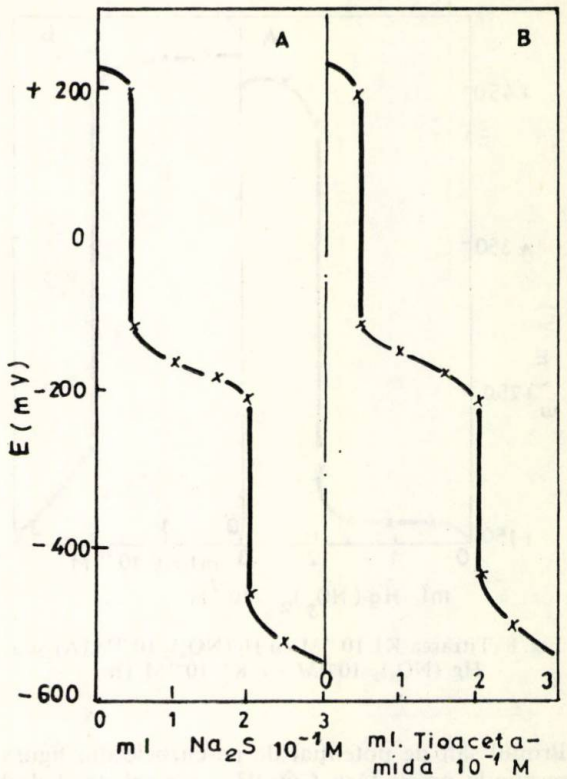


Fig. 6. Titrarea $CuSO_4$ 10^{-2}M cu Na_2S 10^{-1}M (în NaOH 1M) (A) şi cu tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1M) (B).

Reproductibilitatea măsurătorilor

Reproductibilitatea măsurătorilor de potenţial s-a testat în domeniul 10^{-1}—10^{-5}M $CuSO_4$ şi respectiv 10^{-1}—10^{-5}M $Hg(NO_3)_2$, într-un interval de trei săptămîni. Potenţialele măsurate nu s-au modificat decît cu $\pm$5mV în cazul ambilor electrozi.

Aplicaţii analitice

Atît electrodul-membrană Cu^{2+}—selectiv, cît şi electrodul-membrană Hg^{2+}—selectiv s-au utilizat cu rezultate bune ca electrozi indicatori într-o serie de titrări potenţiometrice de complexare şi precipitare, în care participă ionii Cu^{2+} şi respectiv Hg^{2+}.

În figura 5A sînt prezentate curbele de titrare potenţiometrică ale $CuSO_4$ la diferite concentraţii, în NH_3 0,25M, cu soluţii apoase de EDTA, iar în figura 5B sînt trecute curbele de titrare potenţiometrică ale $Hg(NO_3)_2$ la diferite concentraţii (pH=6,0, realizat cu urotropină), (complexul cu EDTA se formează la $pH \sim 6$ cu aceleaşi soluţii de EDTA.

În ambele cazuri, saltul de potenţial este mare iar localizarea punctului de echivalenţă se face uşor.

Cu^{2+} şi Hg^{2+} s-au determinat şi prin titrări potenţiometrice de precipitare unde titrantul a fost Na_2S 10^{-1}M (în NaOH 1 M) sau tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1 M) (fig. 6 şi 7).

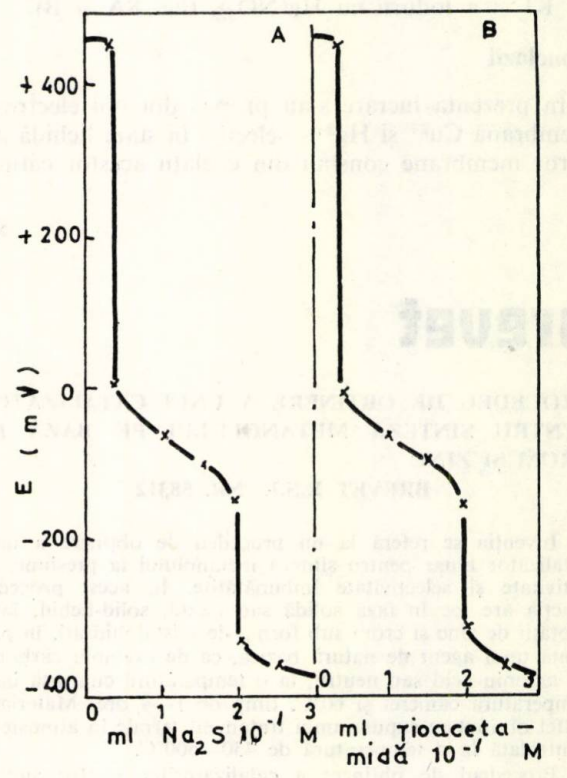


Fig. 7. Titrarea $Hg(NO_3)_2$ 10^{-2}M cu Na_2S10^{-1}M (în NaOH 1M) (A) şi cu tioacetamidă 10^{-1}M (în NaOH 1M) (B).

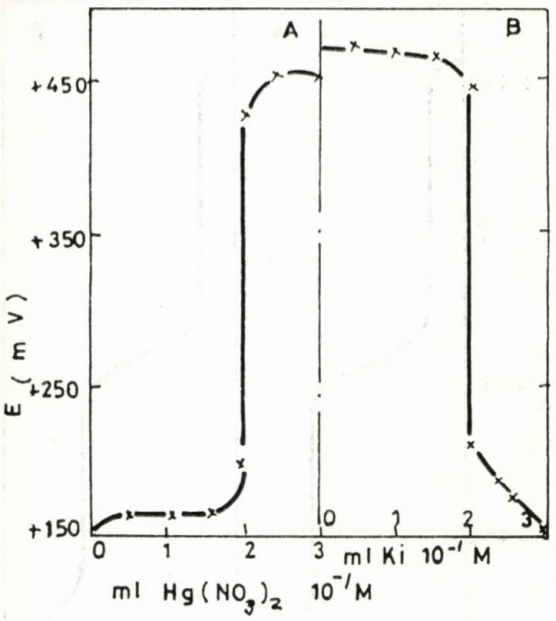


Fig. 8 Titrarea KI 10^{-2}M cu $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1}M (A) şi a $Hg(NO_3)_2$ $10^{-2}M$ cu KI 10^{-1}M (B).

Primul salt de potenţial de pe curbele din figura 6 corespunde precipitării $Cu(OH)_2$, iar cel de-al doilea precipitării CuS; în cazul curbelor din figura 7, primul salt de potenţial corespunde precipitării HgO, iar al doilea precipitării HgS (modificaţia neagră).

Ţinînd cont de compusul greu solubil pe care îl formează Hg^{2+} cu I^-, s-a putut efectua dozarea Hg^{2+} cu KI şi a iodurii cu $Hg(NO_3)_2$ (fig. 8A şi B).

Concluzii

În prezenta lucrare s-au propus doi noi electrozi-membrană Cu^{2+} şi Hg^{2+}—selectivi în stare lichidă ale căror membrane constau din chelaţii acestor cationi cu difeniltiocarbazidă, extraşi în $CHCl_3$. Concentraţiile cationilor în membrane sînt în ambele cazuri 5.10^{-4} M. Electrozii prezintă un răspuns nernstian la Cu^{2+} şi respectiv Hg^{2+} în domeniul de concentraţii 10^{-1}—10^{-5}M, cu timpi de răspuns ce nu depăşesc 2 min (în soluţii concentrate răspunsul electrozilor este instantaneu). După o funcţionare a electrozilor timp de 3 săptămîni, valorile de potenţial nu s-au modificat decît cu ± 5 mV. În răspunsul electrodului—membrană Cu^{2+}—selectiv interferă pronunţat Hg^{2+} şi Ag^+, pe cînd electrodul-membrană Hg^{2+}—selectiv prezintă înaltă selectivitate faţă de toţi cationii cercetaţi. Măsurătorile de potenţial sînt afectate de prezenţa ionilor H^+ şi OH^-, recomandîndu-se utilizarea electrodului—membrană Cu^{2+}—selectiv în domeniul de *p*H 1,5—6,0, iar a electrodului-membrană Hg^{2+}—selectiv în domeniul de *p*H 0—3,0 (interferenţele ionilor H^+ şi OH^- sînt însă în funcţie de concentraţiile Cu^{2+} şi respectiv Hg^{2+} din soluţiile apoase de măsurat).

Electrozii s-au utilizat cu rezultate bune într-o serie de titrări potenţiometrice de complexare şi precipitare la care participă ionii Cu^{2+} şi Hg^{2+}.

Bibliografie

1. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, *47*, 1969, p. 475.
2. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr. Patent Appl. Nr. 3789/69, Denmark.
3. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr. Anal. Chim. Acta, *49*, 1970, p. 346.
4. Růžička, J. şi Tjell, J. Chr. Anal. Chim. Acta, *51*, 1970, p. 1.
5. Burdin, A., Mesplede, J. şi Porthault, M., C. R. Acad. Sci., Ser. C, *276*, 1973, p. 65.
6. Coşofreţ, V. V., Rev. Chim., *25*, 1974, p. 836.
7. Baiulescu, G. E., Coşofreţ, V. V. şi Cristescu, C., Rev. Chim., *25*, 1975, p. 429.
8. Baiulescu, G. E. şi Coşofreţ, V. V., Rev. Chim., *26*, 1975, p. 1051.
9. Baiulescu, G. E. şi Coşofreţ, V. V., Rev. Chim. *27*, nr. 2 1976, p. 158
10. Růžička, J. şi Rald, K., Anal. Chim. Acta, *53*, 1971, p. 1.
11. Srinivasan, K. şi Rechnitz, G. A., Anal. Chem., *41*, 1969, p. 1203.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI CATALIZATOR PENTRU SINTEZA METANOLULUI PE BAZĂ DE CROM ŞI ZINC

BREVET R.S.R. NR. 58312

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui catalizator binar pentru sinteza metanolului la presiune, cu activitate şi selectivitate îmbunătăţite. În acest procedeu reacţia are loc în fază solidă sau mixtă, solid-lichid, între azotaţii de zinc şi crom sub formă de cristalohidraţi, în prezenţa unui agent de natură bazică, ca de exemplu carbonat de amoniu acid sau neutru, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei şi 60°C, timp de 1—4 ore. Materialul astfel obţinut se supune unui tratament termic în atmosferă, controlată la o temperatură de 450—500°C.

Procedeul de obţinere a catalizatorilor pentru sinteza metanolului, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje: implică un număr redus de faze, eliminînd fazele de preparare a soluţiilor şi de precipitare; permite obţinerea unor catalizatori omogeni cu o compoziţie chimică controlată, cu randamente superioare; necesită un consum foarte mic de apă demineralizată; se realizează pe o instalaţie simplă, cu consumuri energetice reduse; permite obţinerea unor catalizatori cu compoziţie reproductibilă, cu activitate şi selectivitate superioare.

Dosar nr. 72146
Data înregistrării: 5.IX.1972 Int. Cl.: B 01 J 11/06
Data publicării: 5.V.1975 Cl.: 12 j, 4/01
Autori: Titular:
Prof. Ioan Nicolescu Institutul „CHIMIGAZ" —
Chim. Cristina Fordea Mediaş
Ing. Cornel Făgărăşan
Ing. Sara Sipoş
Ing. Mircea Atanasiu

LADISLAU KÉKEDY
ELENA MARIA PIRĂU

Dozarea continuă a oxigenului cu senzori amperometrici

D.C. 543. 257. 5: 546. 21

A general outline concerning the possible uses of amperometric senzors for continuous monitoring of the oxygen content of gases and liquids is given. The following topics are briefly presented: spontaneous cells without and/or with external voltage source, the theory of membrane-covered electrodes, their transference function and temperature dependence; coulometric senzors with 100% coulombic efficiency, the advantages of partially emerging electrodes respectively. Performance data are given relating to the characteristics of a membrane-electrode constructed by the authors.

Dozarea urmelor de oxigen prezintă o particularitate unică, întrucît trebuie efectuată într-un mediu (aer) în care oxigenul este prezent într-o cantitate de 10^3-10^6 ori mai mare decît cantitatea de dozat, ceea ce duce la creşterea pericolului de contaminare a probei. De exemplu raportul între presiunea parţială a oxigenului dintr-un gaz, la o presiune de 100 atmosfere, cu numai 2 p.p.m. O_2 şi a oxigenului din aer este în jur de 1:1000, astfel încît cea mai mică neetanşeitate, în ciuda diferenţelor mari de presiune, poate constitui o sursă de contaminare.

Utilizarea senzorilor electrochimici oferă o cale comodă şi rapidă de a rezolva problema dozării oxigenului în toate cazurile, asigurînd şi posibilitatea de înregistrare continuă şi de automatizare.

Lucrarea de faţă prezintă aspectele teoretice şi practice mai importante ale funcţionării senzorilor electrochimici descrise în literatură, precum şi date de performanţă ale senzorului elaborat de Laboratorul de Cercetări de Chimie Analitică (senzor L.C.C.A.), de pe lîngă Facultatea de Chimie a Universităţii „Babeş-Bolyai" din Cluj-Napoca. Se va aborda numai problema dozării O_2 dizolvat, sau din gaze, la temperatura obişnuită.

Senzorii amperometrici pentru oxigen sînt sisteme electrochimice, care pe baza electrolizei debitează un curent proporţional cu conţinutul de oxigen al mediului cu care sînt în contact. Oxigenul se reduce pe catod (Au, Ag, diferite modificaţii de C, etc.):

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4HO^- \text{ (proces catodic)}, \qquad (1)$$

procesul anodic fiind oxidarea (dizolvarea) unui metal, de obicei Pb, Cd sau Ag din care este construit anodul:

$$Me = Me^{n+} + ne \qquad \text{(proces anodic)}. \qquad (2)$$

Sistemul este astfel construit încît procesele (1) şi (2) să fie limitate numai de cantitatea de oxigen disponibilă (de dozat). Potenţialul electrodului de lucru (al catodului) corespunde curentului limită de difuziune a oxigenului, fără a declanşa reducerea apei. Acest potenţial se asigură fie prin legarea unei surse de curent între anod şi catod (senzori cu sursă externă, denumiţi în literatură şi senzori polarografici), fie prin alegerea convenabilă a anodului şi a electrolitului încît după scurtcircuitarea electrozilor să se asigure condiţiile menţionate mai sus (senzori fără sursă externă, pe bază de electroliză internă, denumiţi în literatură şi senzori galvanici). Senzorii din această categorie din urmă sînt mai simpli în construcţie, cei cu sursă externă prevăzuţi cu un circuit potenţiostatic prezintă o stabilitate mai mare, sensibilitatea lor fiind aceeaşi.

Modelele construite pentru urmărirea conţinutului de oxigen în gaze, în principiu nu diferă de cele utilizate pentru dozarea oxigenului dizolvat în lichide.

Un număr mare de tipuri de senzori sînt construiţi pe baza celulei lui Hersch [1, 2] fără sursă externă, catodul fiind Ag, anodul Pb, iar electrolitul o soluţie de KOH 1N. Curentul, proporţional cu concentraţia în oxigen a gazului, se determină fie prin măsurare cu un galvanometru, fie se înregistrează sub formă de cădere de potenţial, iR, pe o rezistenţă. Avantajul constă în sensibilitate mare faţă de oxigen, răspuns rapid şi simplitate.

Experimental s-a constatat că utilizînd un catod de Ag, numai parţial scufundat în electrolit şi parţial în contact cu gazul de determinat, contrar aşteptărilor se obţin curenţi de aproximativ douăzeci de ori mai mari, decît ai senzorilor cu catozi total scufundaţi în electrolit. Fenomenul se datoreşte adsorbţiei moleculelor de oxigen pe Ag neacoperit cu lichid şi difuziunea acestora spre electrolit. Această difuziune este foarte rapidă astfel încît viteza globală a procesului este controlată prin transferul de sarcină, procesul de electrod devenind un proces activat, care depinde de natura şi starea suprafeţei electrodului. Această recunoaştere a dus la elaborarea unor modele de senzori cu catozi de argint în formă de plasă cu o faţă în contact cu electrolitul îmbibat într-un material poros, cealaltă faţă fiind în contact cu proba de gaz [3], (fig. 1). Pe miezul de oţel inoxidabil *4*, sînt fixate pe rînd un strat de Pb *3*, apoi un strat de PVC poros *2* îmbibat cu KOH 1N, pe deasupra fiind fixată o plasă de argint. 1. Celula scurtcircuitată debitează un curent de 2—3 μA, pentru fiecare p.p.m. de oxigen la viteza de curgere a gazului de circa 100 ml/min. La această viteză se reduce aproximativ

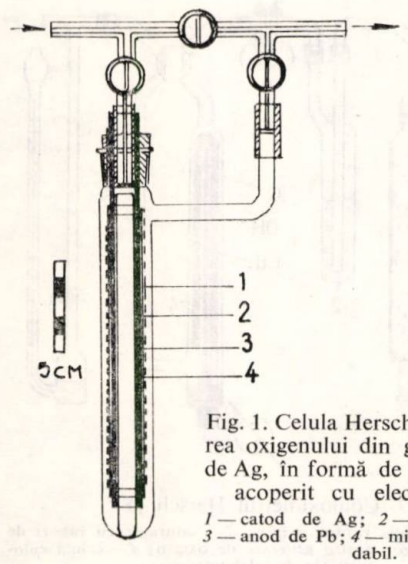


Fig. 1. Celula Hersch pentru dozarea oxigenului din gaze, cu catod de Ag, în formă de plasă, parţial acoperit cu electrolit [3]:
1 — catod de Ag; *2* — PVC + KOH; *3* — anod de Pb; *4* — miez de oţel inoxidabil.

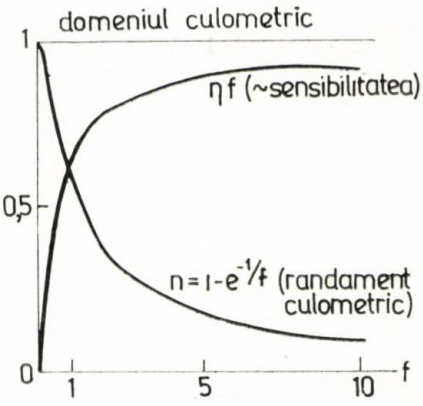


Fig. 2. Efectul vitezei de curgere a gazului asupra randamentului coulombic şi a sensibilităţii [3].

o moleculă de oxigen din zece. Randamentul coulombic (η) definit prin relaţia [3]:

$$\eta = \frac{P_0 - P_1}{P_0} = 1 - e^{-\varepsilon L/f} \sim 1 - e^{-k/f} \qquad (3)$$

creşte cu descreşterea vitezei de curgere f (ml/min) a gazului, P_0 este presiunea parţială a oxigenului la intrare în celulă, P_1, presiunea la ieşire, iar ε, k şi L (lungimea coloanei active), sînt constante,

Sensibilitatea celulei:

$$s = \frac{i}{P_0} = 0{,}268\ \eta f \qquad (4)$$

creşte cu f.

Dacă $f \to 0$, atunci $\eta \to 1$ (regim coulometric) (dar şi $s \to 0$). În cazul cînd $f \to \infty$ sensibilitatea tinde spre o valoare limită, căci $\eta f \to \varepsilon L$. Curbele calculate pentru $\varepsilon L = 1$ sînt redate în figura 2. Timpul de răspuns al celulei este de circa 30 s (90% din valoarea finală), durata de funcţionare este de mai mulţi ani, fiind limitată de capacitatea de dizolvare a $Pb(OH)_2$ în electrolitul bazic format la anod. Celula are un coeficient de temperatură de circa 2,5%°C, necesitînd deci termostatare. Etalonarea se face cu un curent de gaz cu conţinut cunoscut în oxigen, preparat pe cale coulometrică prin electroliza apei. Regimul coulometric (reducerea cantitativă a oxigenului, $\eta \to 1$) prezintă o serie de avantaje: rezultatul se calculează pe baza legii lui Faraday, celula nu necesită nici calibrare nici termostatare. În schimb este nevoie de un catod cu activitate electrocatalitică pronunţată. Primul model de acest gen a fost elaborat de K e i d e l [4]. Reducerea cantitativă a oxigenului se realizează prin trecerea gazului de analizat printr-un catod de argint poros cu suprafaţa mărită, aflat într-o soluţie de KOH. Barbotînd gazul, aparatul devine insensibil faţă de şoc şi vibraţii şi în plus se elimină HO^-, format prin reacţia (1). Catodul de argint are un potenţial de $-0{,}8$ V (ENH), ceea ce se realizează fie folosind un anod de cadmiu fie, prin potenţialul combinat al unui anod activ şi o sursă externă de tensiune.

Curentul, pe baza legii lui Faraday, este dat de relaţia:

$$i = 0{,}268 \cdot C \cdot f \cdot P \frac{298}{T} \qquad (5)$$

unde: C este concentraţia oxigenului în gaz (p.p.m., volum), f viteza de curgere (volumetrică) a gazului (ml/min), P, presiunea gazului. Sensibilitatea este de 26 μA/p.p.m, (volum), la $f = 100$ ml/min, fiind constantă timp de luni de zile. Eroarea de măsurare este mai mică de 5% a valorii indicate, viteza de răspuns fiind de 3 min pentru 90% din valoarea maximă. Valorile optime pentru viteza de răspuns, respectiv pentru precizie sînt determinate de porozitatea şi activitatea catalitică a electrodului de lucru folosit. Pentru gaze care conţin mai mult de 3% CO_2, soluţia de KOH se înlocuieşte cu $KHCO_3$ (10%), iar anodul de Cd se înlocuieşte cu unul similar din Pb.

Folosind avantajele electrozilor parţial scufundaţi în lichid, Hersch a construit o celulă avînd un catod cu proprietăţi electrocatalitice mai reduse C, dar care lucrează cu un randament constant în apropierea valorii de 100% (denumit de autor couloximetru = senzor coulometric pentru oxigen [5]).

Dacă notăm cu i_0 curentul rezidual (pentru zero p.p.m. oxigen în gaz), cu i curentul corespunzător unei concentraţii C (p.p.m. oxigen, în volum), atunci funcţia de transfer (relaţia între curent şi concentraţia oxigenului) a couloximetrului este:

$$i - i_0 = 0{,}268\ \eta f \frac{298}{T} \cdot \frac{P}{760} \cdot C \qquad (6)$$

η este randamentul (eficienţa) coulombic a reducerii oxigenului. Termenul $f \dfrac{298}{T} \cdot \dfrac{P}{760}$, reprezintă viteza de scurgere masică a gazului. Sensibilitatea senzorului este de 10 μA/p.p.m. (volum) O_2. Relaţia este valabilă pînă la curenţi de 5—10 mA, adică 500—1000 p.p.m. (volum) O_2. La valori mai mari ale lui f sau C, eficienţa şi ca atare sensibilitatea senzorului (di/dC) descreşte. Randamentul coulombic al senzorului se determină prin generarea unei cantităţi cunoscute de oxigen într-un curent de gaz ce trece apoi prin senzor (fig. 3, vas 3), şi observarea răspunsului corespunzător al senzorului ($i - i_0$). Dacă curentul de generare este I μA, atunci randamentul coulombic este:

$$\eta = (i - i_0)/I \qquad (7)$$

iar sensibilitatea $s = 0{,}268.\ f \dfrac{i - i_0}{I}$ μA/p.p.m.O_2 la 1 atm.

Pe lîngă dozarea continuă a urmelor de oxigen din gaze, senzorul se poate utiliza şi la determinarea vitezei de scurgere a aerului (în ecuaţia 6, C este cunoscut, f necunoscut) sau drept detector de oxigen în analiza cromatografică [6, 7]. Oxigenul dizolvat în lichide se antrenează cu un gaz purtător. Senzorul se utilizează şi pentru dozări indirecte prin determinarea consumului de oxigen în reacţii de combustie. Astfel se pot doza gazele combustibile, sau carbonul organic din ape poluate.

K e n d a l l determină curentul debitat de senzor sub formă de tensiune incluzînd în circuitul electric un amplificator operaţional drept convertor curent-tensiune [8]. Un alt amplificator operaţional serveşte drept amperostat în circuitul de etalonare (generare culometrică de oxigen).

K o n n i k şi M o r d u k h o v i c i [9] au construit o celulă similară pentru dozarea oxigenului din gaze, utilizînd

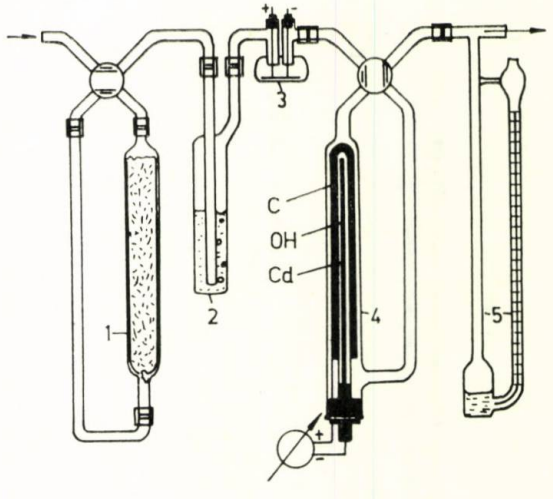


Fig. 3. Couloximetrul Hersch [5]:
1 — vas de absorbţie pentru oxigen; *2* — saturator cu vapori de apă; *3* — electrolizor pentru generare de oxigen; *4* — celulă culometrică; *5* — debitmetru.

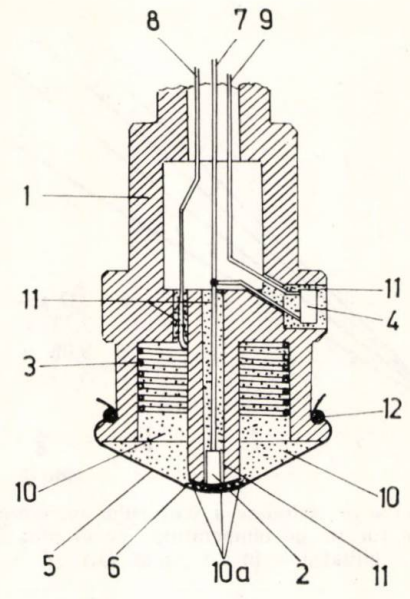


Fig. 4. Celula Clark:
1 — corpul senzorului; *2* — catod de Au; *3* — anod de Ag; *4* — termistor; *5* — membrană; *6*,10, a — grilaj de activare; *7*, *8*, *9* — conductori de legătură; *10* — pastă cu electrolit; *11*—răşină epoxidică; *12* — inel de fixare.

un catod de Au şi un anod de Zn, electrozii fiind separaţi printr-un strat de gel de agar-agar, îmbibat cu un amestec 0,1N CH_3COONa + NaOH ($pH = 9$). Autorii indică o sensibilitate de 0,5 $\mu A/\%O_2$.

Celula construită de W a l l [10] constă dintr-un anod de Pb şi catod din plasă de Ag, electrozii fiind separaţi de un strat de hîrtie de filtru îmbibată cu KOH 24%. Sensibilitatea este de 4 $\mu A/p.p.m.\ O_2$.

Celula Elcoflux (Dr. Thiedig şi Co Berlin-West) are de asemenea un catod de Ag, anod de Pb, dar scufundaţi complet în electrolit, cu compensarea automată a variaţiilor de temperatură. Gazul de dozat se trece prin electrolitul celulei. Instrumentul are trei domenii de sensibilitate: 0—10 p.p.m. O_2; 0—100 p.p.m. O_2; 0—1000 p.p.m. O_2.

Senzorii amperometrici pentru determinarea oxigenului dizolvat în lichide cu electrozi complet acoperiţi cu lichid sînt cunoscuţi de mai multă vreme. Celula lui T ö d t [11,12] utilizează electrozi de coroziune (catod de Ni, Au, Au (Hg); anod de Fe, Pb, aliaje) şi serveşte la dozarea oxigenului din apa de alimentare a cazanelor (Oxyflux, Hartmann şi Braun AG. Frankfurt/Main). Sub acţiunea continuă a O_2 apare un curent proporţional cu concentraţia oxigenului. Sensibilitatea este mare (~0,5 $\mu A/p.p.m.\ O_2$). În acelaşi scop serveşte celula Aquolit (VEB Jungkalor, Dessau, R.D.G.). Deşi sensibilitatea este mare, acest sistem prezintă o serie de dezavantaje: a) rezistenţă mare în cazul apelor de alimentare a cazanelor; b) dependenţa indicaţiilor de viteza de scurgere şi de conductivitatea apei; c) pericol de contaminare a electrozilor (contact direct cu proba); d) alţi componenţi reductibili trebuie să fie absenţi.

Aceste inconveniente la dozarea oxigenului dizolvat în lichide se pot elimina pe două căi: a) antrenarea oxigenului cu un gaz purtător şi determinarea în fază gazoasă; b) dozarea în soluţie, dar izolarea electrozilor de lucru cu o membrană permeabilă pentru oxigen. Această metodă din urmă a fost iniţiată de C l a r k [13] şi s-a dovedit a fi avantajoasă. Schema unei celule Clark este redată în figura 4. Membrana întinsă pe electrozi reţine şi un film de electrolit prin care difuzează oxigenul spre catod, asigurînd în acelaşi timp şi contactul electric între electrozi. Electrolitul se poate fixa şi în formă de gel (pastă) sau prin îmbibare într-un disc de hîrtie de filtru. Discul îndeplineşte şi rolul grilajului de activare (6, 10a, fig. 4), prin reţinerea produşilor de reacţie. Celula Clark originală, cu catod de Pt şi sursă exterioară de tensiune a fost folosită la dozarea oxigenului din sînge. Prezenţa membranei semipermeabile (permeabilă pentru oxigen, impermeabilă pentru ioni) oferă o serie de avantaje: independenţă aproape totală a senzorului de mediu, posibilitatea dozării directe a oxigenului fără interferenţa substanţelor jenante, insensibilitate faţă de mişcarea probei. În acelaşi timp membrana este o barieră în transportul oxigenului, reglează răspunsul dar în acelaşi timp limitează sensibilitatea (~0,1 p.p.m. O_2). Curentul depinde în mare măsură de grosimea şi permeabilitatea membranei, acest factor din urmă determinînd un coeficient mare de temperatură. Avantajele celulei Hersch (fără sursă externă de tensiune) şi ale celulei Clark (electrozi acoperiţi cu membrană) au fost combinate în celula descrisă prima dată de M a n c y, O k u n şi R e i l l e y [14] (fig. 5). Perechea de electrozi Ag, Pb este acoperită cu un disc de hîrtie subţire îmbibată cu KOH 1N, apoi cu o membrană de polietilenă. Curentul se măsoară direct cu un microampermetru sau sub forma unei căderi de potenţial, iR, pe o rezistenţă. Acest tip de senzor (cu şi fără sursă) foarte simplu, dar în acelaşi timp sensibil, este accesibil în diferite forme de construcţie inclusiv cea sterilizabilă [15].

Teoria funcţionării senzorilor amperometrici acoperiţi cu membrane (inactive din punct de vedere electrochimic) a fost abordată de mai mulţi autori [14, 16, 17] fiind o problemă dificilă din cauza discontinuităţilor ce apar pe interfeţe. Ea implică discutarea transportului de materie prin membrană precum şi particularităţile acesteia în determinarea sensibilităţii şi a timpului de răspuns al senzorului [18, 19]. La deduceri au fost aduse o serie de simplificări. După M a n c y şi colab. [14] curentul în regim staţionar se poate reda prin ecuaţia:

$$i = \frac{nFAP_m}{b} \cdot C \qquad (8)$$

unde: n este numărul de electroni schimbaţi, F constanta lui Faraday, P_m coeficientul de permeabilitate al membranei, b, grosimea membranei, C reprezintă concentraţia respectiv presiunea parţială a oxigenului în probă. Rezultă deci o dependenţă liniară între curent şi concentraţie (presiunea parţială în gaze). Trebuie menţionat că în fond senzorul măsoară activitatea oxigenului, ceea ce în unele cazuri poate diferi considerabil de concentraţie. Acest fapt trebuie luat în vedere la calibrare. Ecuaţia curentului în fond se poate reda considerînd sistemul format dintr-o serie de impedanţe (bariere în transportul de materie, respectiv transferul de sarcină) [16]:

$$i = \frac{k \cdot A}{Z_{\text{total}}} \cdot P_{O_2}, \qquad (9)$$

unde: k este o constantă, A este aria catodului, P_{O_2}, presiunea parţială a oxigenului, iar

$$Z_{\text{total}} = Z_k + Z_e + Z_m + Z_s. \qquad (10)$$

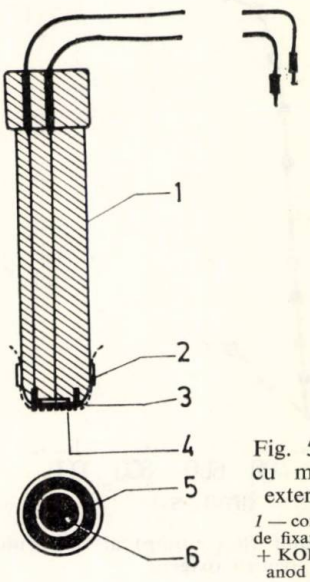


Fig. 5. Schema senzorului cu membrană fără sursă externă de tensiune [14]:
1 — corpul senzorului; *2* — inel de fixare; *3* — grilaj de activare + + KOH; *4* — membrană; *5* — anod de Pb; *6* — catode Ag.

Tabelul 1

CONSTANTE DE PERMEABILITATE ALE UNOR MEMBRANE [19]

Polimer	$P_m \cdot 10^{10}$; cm³·mm/cm²·cmHg			
	N_2	O_2	CO_2	H_2O
Polietilenă	3,3—20	11—59	43—280	120—2100
Polipropilenă	4,4	23	92	700
Polistiren	3,0—80	15—250	75—370	10000
Policarbonat	3,0	20	85	7000
Cauciuc natural	84,0	230	1330	30000
Cauciuc siliconic	—	1000—6000	6000—30000	106000
Teflon [16]	—	7,6	21	46
Mylar [16]	—	0,025	0,046	70

Z_k este impedanța electrică a reacției de electrod (de obice mică, poate fi neglijată), Z_e, Z_m, Z_s reprezintă pe rînd impedanțele de transport de masă în sistemul de electrolit, membrană și în probă.

O formă explicită, analoagă ecuației (9) a fost dată de Kok și Zajic [17]:

$$i = \frac{k \cdot D_m \cdot S_m \cdot D_e \cdot S_e \cdot A}{L_m \cdot D_e \cdot S_e + L_e \cdot D_m \cdot S_m} \cdot P_{O_2}, \qquad (11)$$

unde: k este o constantă, D este coeficientul de difuziune al oxigenului, S solubilitatea ($DS = P$, permebilitate), L reprezintă grosimi de straturi, indicii au semnificația: m = membrană (sau în membrană), e = electrolit (sau în electrolit).

În principiu sensibilitatea senzorului poate fi mărită prin mărirea suprafeței electrodului A și prin alegerea convenabilă a membranei (grosime mică, permeabilitate mare). Cîteva caracteristici pentru diferite membrane sînt rezumate în tabelul 1. Mărirea excesivă a suprafeței electrodului duce însă la creșterea curentului și extinderea rapidă a stratului de lichid în care se epuizează oxigenul, ceea ce duce la sensibilizarea dispozitivului față de mișcarea soluției. Pe de altă parte după cum se vede din tabelul 1 creșterea permeabilității membranei față de oxigen, în același timp determină și un exces de transport de apă prin membrană, conturbînd funcționarea electrodului. Optimizarea ariei electrodului precum și natura și grosimea membranei duc la realizarea unor senzori cu funcționare bună. Aceasta depinde în mare măsură și de alte detalii de construcție. Proprietățile dinamice ale unui senzor pentru oxigen (tip L.C.C.A.) sînt ilustrate prin curba din figura 6. Senzorul a fost adus brusc dintr-o soluție liberă de oxigen (Na_2SO_3 3%, soluție de zero, Nullösung) într-o soluție saturată cu aer. Curba are trei porțiuni distincte, fiecare servind la caracterizarea unui senzor: valoarea curentului rezidual (în soluția de zero), curentul constant final în regim staționar și domeniul nestaționar. Curentul rezidual se datorește reducerii impurităților. Inițial pentru un senzor nou asamblat este de obicei mai mare, descrescînd după primele ore de utilizare la o valoare mică (<1 μA) și constantă. Pentru asigurarea acestei valori mici și constante a curentului rezidual senzorii se păstrează scurtcircuitați, respectiv sub tensiune și în afara utilizării.

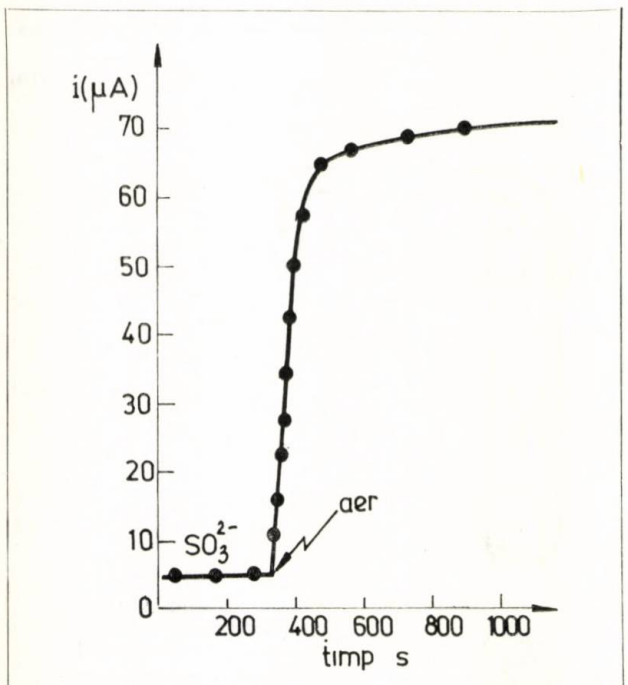


Fig. 6. Răspunsul (relația P_{O_2} — timp) al senzorului LCCA pentru oxigen.

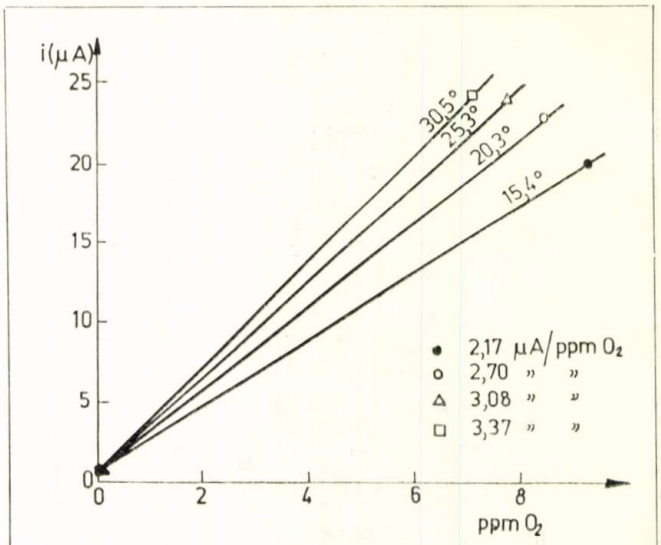


Fig. 7. Curba de etalonare a senzorului amperometric LCCA, în funcție de temperatură; pe drepte: sensibilitatea ∅ în μA/p.p.m. O_2).

Comportarea în regim staționar

Curentul maxim constant este proporțional cu concentrația oxigenului. Potrivit ecuațiilor (8)—(11) relația $i - P_{O_2}$ este liniară și depinde de P_m, coeficientul de permeabilitate al oxigenului în membrană, care este funcție exponențială a temperaturii de forma:

$$P_m = P_m^0 \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \qquad (12)$$

unde E_p este energia de activare a permeabilității. Funcția de transfer a senzorului, (ecuațiile (8)—(11)), (fig. 7) și ca atare și sensibilitatea vor depinde de temperatură [20, 21].

Acest fapt îngreunează utilizarea practică a senzorului (la diferite temperaturi). Problema se rezolvă fie prin termostatarea probei (posibilități de utilizare restrînse), fie prin compensarea automată a variației de temperatură folosind circuite cu termistori [22, 23] sau circuite cu amplificatori operaționali și termistori [16, 24]. Majoritatea dispozitivelor din comerț lucrează pe acest principiu (aparatele firmelor WTW, Beckman, Electronic Instruments Limited, Elcoflux, Yellow-Springs, Messtronik etc.). Practic compensarea se realizează doar parțial, deoarece caracteristica sistemului de compensare nu coincide exact cu cea a senzorului, care poate suferi și schimbări la înlocuirea membranei sau a electrolitului.

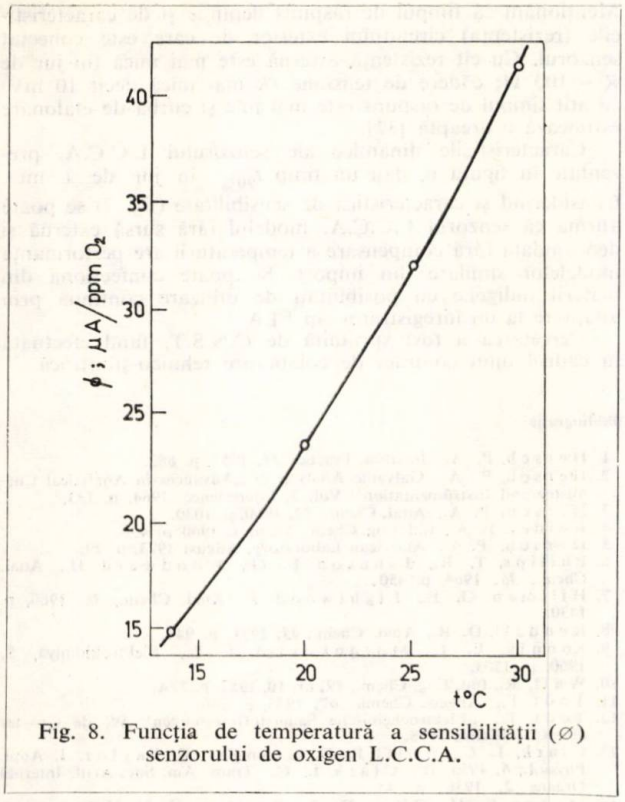


Fig. 8. Funcţia de temperatură a sensibilităţii (∅) senzorului de oxigen L.C.C.A.

Un procedeu mai exact constă în determinarea funcţiei de temperatură a sensibilităţii senzorului şi luarea în considerare la determinări.

Eye şi Ritchie [25] pentru senzorul lor cu membrană de tip Pt/Ag (polietilenă), între 16—26°C, au găsit valabilă următoarea formulă:

$$i = (M + \Delta m)\, C + B \qquad (13)$$

unde: i este curentul observat la T°C, C conţinutul de oxigen la T°C (p.p.m.), M este panta curbei de etalonare la 20°C, B ordonata la origine, Δm variaţia sensibilităţii/°C. (T—20°C). Mai general funcţia de temperatură a sensibilităţii ∅ (μA/ /p.p.m. O_2) are forma [21]:

$$\frac{d\varnothing}{dT} = m\frac{\varnothing}{T^2} \cdot \ldots \qquad (14)$$

m este o constantă, T, temperatura absolută. După integrare se obţine:

$$\log \varnothing = \frac{-m}{2{,}303} \cdot \frac{1}{T} + B \qquad (15)$$

ceea ce reprezintă o dreaptă avînd panta $-m/2{,}303$ şi ordonata la origine, B. Dacă se cunosc m şi ∅ la o temperatură, se poate calcula sensibilitatea la orice altă temperatură:

$$\log \varnothing = \log \varnothing_0 + \frac{m}{2{,}303}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right] \qquad (16)$$

În locul acestei ecuaţii majoritatea autorilor efectuează corecţia de temperatură cu ajutorul unor nomograme. Folosind datele de sensibilitate ale unui senzor s-a construit funcţia de temperatură a sensibilităţii senzorului L.C.C.A., figura 8. Diagrama corespunde funcţiei de temperatură a unui proces activat, în cazul nostru difuziunea oxigenului prin membrană, indicînd totodată şi funcţionarea corectă a senzorului. Reprezentînd log ∅ în funcţie de $1/T$ s-a obţinut dreapta de pe figura 9. Din datele dreptei s-a calculat energia de activare a procesului, obţinînd 10,8 kcal/mol. Această valoare este în bună concordanţă cu valoarea energiei de activare a permeabilităţii oxigenului prin polietilenă indicată în literatură ($\sim$ 15 kcal/mol [14]). Efectuînd această examinare la mai mulţi senzori am putut stabili că determinarea

Tabelul 2

CONŢINUTUL DE OXIGEN AL APEI SATURATE CU AER (760 mmHg ÎN p.p.m. gr.) LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, °C	Whipple şi Whipple [26]	Truesdale şi colab. [27]	Montgomery şi colab. [28]	Karlsson şi Torstensson [29]
10	11,33	10,92	11,28	11,20
15	10,15	9,76	10,07	10,10
20	9,17	8,84	9,08	9,10
25	8,38	8,11	8,26	8,28
30	7,63	7,53	7,57	7,60
35	7,10	7,04	6,98	7,04
40	6,60	6,59	6,47	6,48

funcţiei de temperatură a sensibilităţii poate constitui un criteriu de verificare a funcţionării senzorului amperometric cu membrană.

Electrodul funcţionînd în regim necoulometric, trebuie etalonat. Etalonarea se face fie în raport cu aerul, fie folosind apă cu conţinut cunoscut în oxigen (determinat după metoda Winkler). Amestecuri de gaze cu conţinut cunoscut în oxigen se pot prepara pe cale coulometrică. Gazul tonant generat coulometric la un curent constant într-o celulă de electroliză este antrenat cu un gaz purtător (liber de oxigen). Concentraţia oxigenului în gaz va fi direct proporţională cu intensitatea curentului de generare şi invers proporţională cu viteza gazului de antrenare. Pe baza legii lui Faraday:

$$[O_2] = 208{,}9 \cdot \frac{i}{f} \qquad (17)$$

unde: $[O_2]$ este concentraţia oxigenului în gazul purtător (p.p.m.), i este intensitatea curentului de generare (mA), f este viteza gazului.

Curba de etalonare, figura 7, fiind o dreaptă, etalonarea se poate realiza şi prin două puncte, determinînd curentul senzorului în soluţie liberă de oxigen (Na_2SO_3 5%) (sau în gaz inert) şi în apă saturată cu aer la temperatura dată (sau în aer). Conţinutul de oxigen corespunzător se scoate din tabele de solubilitate a aerului în apă. Este demn de menţionat că aceste date diferă destul de mult de la un autor la altul.

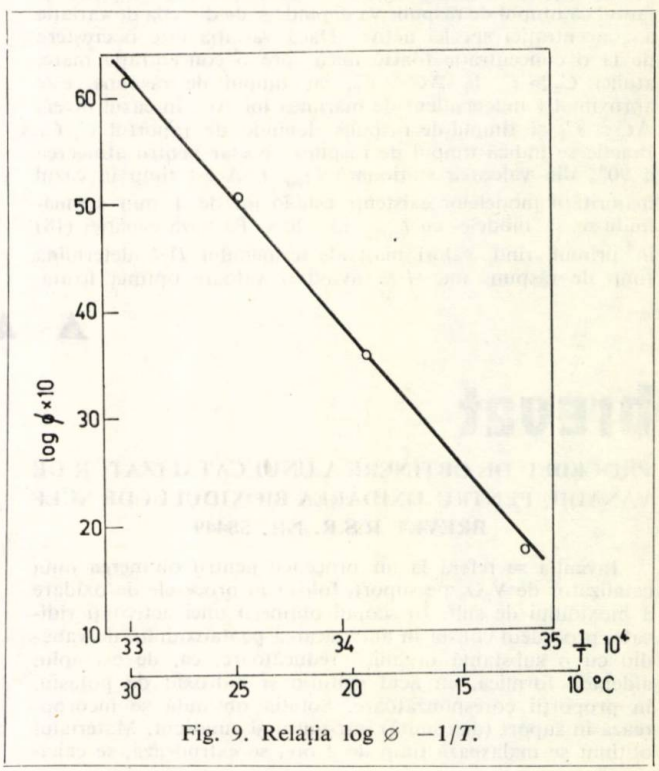


Fig. 9. Relaţia log ∅ $-1/T$.

Cîteva date ilustrative sînt cuprinse în tabelul 2, unde s-au inclus și datele cele mai recent obținute prin determinări coulometrice [29]. Standardul vest-german a acceptat datele lui Truesdale și colab; în țările anglo-saxone se folosesc datele lui Whipple și Whipple. Aceste tabele sînt mai complete, unele în funcție de 1/10 °C. Ele se referă la o presiune de 760 mmHg; la etalonări datele trebuie deci corectate în funcție de presiunea standard a locului.

De obicei etalonarea în apă diferă de cea cu gaze din cauza permeabilității diferite a membranei. Etalonarea trebuie repetată ori de cîte ori se schimbă membrana sau electrolitul, altfel la intervale de 3—4 zile.

Senzorul consumînd oxigen, pentru funcționarea în regim staționar, proba trebuie agitată. După unii autori viteza minimă de mișcare a lichidului este de 0,6 $m.s^{-1}$ [30]. Se poate renunța la agitarea soluției utilizînd membrana în regim cronoamperometric prin efectuarea măsurătorilor cu intermitență în intervale scurte. Agitarea rezolvă și problema curățirii membranei. Pentru acest scop s-au construit electrozi vibratori [31], senzori prevăzuți cu palete de agitare (acționat cu baterie); sau membrana se spală din cînd în cînd cu un jet de apă.

Comportarea în regim nestaționar

Timpul de răspuns al senzorului cu membrană la o variație de concentrație a speciei de dozat $\Delta C = C_2 - C_1$ a fost evaluat de Ross și colab. [18], obținîndu-se expresia:

$$t = \frac{l \cdot m}{D \cdot k} \left[1 + \frac{dC_B}{dC} \right] \ln \frac{\Delta C}{\varepsilon C_2} \qquad (18)$$

unde: l este grosimea stratului de electrolit intern, m grosimea membranei, D coeficientul de difuziune a oxigenului în membrană, k constanta de repartiție a oxigenului între faza apoasă și membrană, ε este o constantă, C_B suma concentrațiilor tuturor formelor speciei electroactive în electrolit minus cea neutră C. Concentrația totală C_T în filmul de electrolit intern a speciei ce difuzează prin membrană, în principiu se compune din concentrația speciilor neutre C și concentrația tuturor altor forme C_B astfel încît $C_T = C + C_B$ (în cazul oxigenului $C_T = C$).

Modelul reprezentat prin ecuația (18) prevede următorii factori care influențează timpul de răspuns al senzorului cu membrană: caracteristici constructive (l, m), proprietățile membranei (D, k,) influența electrolitului (dC_B/dC), condițiile experimentale ($\Delta C/C_2$). Ecuația (18) prevede implicit și faptul că timpul de răspuns va depinde și de direcția de variație a concentrației speciei active. Dacă variația este o creștere de la o concentrație foarte mică spre o concentrație mare, atunci $C_2 \gg C_1$ la $\Delta C \approx C_2$, iar timpul de răspuns este aproximativ independent de mărimea lui ΔC. În cazul invers $\Delta C \approx C_1$ și timpul de răspuns depinde de raportul C_1/C_2. Practic se indică timpul de răspuns necesar pentru atingerea a 90% din valoarea staționară ($t_{90\%}$). Acest timp în cazul majorității modelelor existente este în jur de 1 min semnalîndu-se și modele cu $t_{90\%}$ 15—20 s. Pe baza ecuației (18) în primul rînd valori mari ale termenului $D \cdot k$ determină timp de răspuns mic, $l \cdot m$ avînd o valoare optimă fixată. Menționăm că timpul de răspuns depinde și de caracteristicile (rezistența) circuitului exterior de care este conectat senzorul. Cu cît rezistența externă este mai mică (în jur de $R \sim 100\ \Omega$; cădere de tensiune iR mai mică decît 10 mV) cu atît timpul de răspuns este mai mic și curba de etalonare estimează o dreaptă [32].

Caracteristicile dinamice ale senzorului L.C.C.A. prezentate în figura 6, dau un timp $t_{90\%}$ în jur de 1 min. Considerînd și caracteristica de sensibilitate (fig. 7) se poate afirma că senzorul L.C.C.A. modelul fără sursă externă și deocamdată fără compensare a temperaturii are performanța modelelor similare din import. Se poate confecționa din materii indigene cu posibilități de utilizare continuă prin adaptare la un înregistrator tip FEA.

Cercetarea a fost sprijinită de C.N.S.T. fiind efectuată în cadrul unui contract de colaborare tehnico-științifică.

Bibliografie

1. Hersch, P. A., Instrum. Practice *11*, 1957, p. 882.
2. Hersch, P. A., Galvanic Analysis în „Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation" Vol. 3, Interscience, 1964, p. 183.
3. Hersch, P. A., Anal. Chem., *32*, 1960, p. 1030.
4. Keidel, F. A., Ind. Eng. Chem., *52*, nr. 6, 1960, p. 490.
5. Hersch, P. A., American Laboratory, August 1973, p. 29.
6. Philips, T. R., Johnson E. G., Woodward H., Anal. Chem., *36*, 1964, p. 450.
7. Hillman, G. E., Lightwood, J., Anal. Chem., *38*, 1966, p. 1430.
8. Kendall, D. R., Anal. Chem., *43*, 1971, p. 944.
9. Konnik, E. I., Mordukovici, I. L., Elektrokhimiya, *5*, 1960, p. 1303.
10. Wall, R., Ind. Eng. Chem., *49*, nr. 10, 1957, p. 77A.
11. Tödt, F., Angew. Chemie, *67*, 1955, p. 266.
12. Tödt, F., „Elektrochemische Sauerstoffmessungen" W. de Gruyter and Co; Berlin, 1958.
13. Clark, L. C., Wolff, R., D. Granger, Z. Taylor, J. Appl. Physiol., *6*, 1953, 189 Clark L. C., Trans. Am. Soc. Artif. Internal Organs *2*, 1956, p. 41.
14. Mancy, K. H., Okun, D. A., Reilley, C. N., J. Electroanal. Chem., 1962 p. 65.
15. Radlett, P. J., Breame, A. J., Telling, R. C., Laboratory Practice Nr. 1972.
16. Krebs, W. M., Haddad, I. A., „The Oxygen Electrode in Fermentation Systems" in Developments in Industrial Microbiology, Cap. 11. American Institute of Biological Sciences, Washington, 1972, p. 113.
17. Kok, R., Zajic, J. E., Canadian Journ. Chem. Eng., *51*, 1973, p. 782.
18. Ross, J. W., Riseman, J. H., Krueger, J. A., J. Pure Appl. Chem., *36*, 1973, p. 473.
19. Philipp, B. H. J., Purz, Z. f. Chemie, *15*, 1975, p. 81.
20. Izydorczyk, J., W. Misniakiewicz, Raszka K., Przemysl. Chemiczny, *53*, 1974, p. 229.
21. Malz, F. „Über Sauerstoffmessung mit automatisch arbeitenden Geräten" Die 3., Reinigungsstufe und die Wasser- und Abwasserbelüftung., Ed. Oldenburg V., München, 1965.
22. Carritt, D. E., Kannischer, J. W., Anal. Chem., *31*, 1959, p. 5.
23. Briggs, R., Viney, M., J. Sci. Instrum., *41*, 1964, p. 78.
24. Raible, R. W., Testerman, M. K., A. Study to Improve Dissolved Oxygen Analysis Techniques To Facilitate Water Quality. Field-Survey Applications, Univ. of Arkansas, Fayetteville, 1973.
25. Eye, J. D., Ch. C. Ritchie, Journ. Water Pollution Control Federation, *38*, 1966, p. 1430.
26. Whipple, D. C., Whipple, M. C., J. Amer. Chem. Soc., *33*, 1961, p. 362.
27. Truesdale, G. A., Downing, A. L., Lowden, G. F. J. Appl. Chem., *5*, 1955, p. 53.
28. Montgomery, H. A., Thom., N. S., Cockburn, A., J. Appl. Chem., *14*, 1964, p. 280.
29. Karlsson, R., Torstensson, L. G., Talanta *21*, 1974, p. 957.
30. Lilley, M. D., Stony, J. B., Raibler, R. W., J. Electroanal. and Interfacial Electrochem., *23*, 1969, p. 425.
31. Bishop, J. R., Hile, W. H., J. Polarogr. Soc., *8*, 1962, p. 58.
32. Devey, D. L., Gray, L. H., J. Polarogr. Soc., *7*, 1961, p. 15.

▲ ▲ ▲

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CATALIZATOR DE VANADIU PENTRU OXIDAREA BIOXIDULUI DE SULF

BREVET R.S.R. NR. 58449

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui catalizator de V_2O_5 pe suport, folosit în procesele de oxidare a bioxidului de sulf. În scopul obținerii unei activități ridicate, procedeul constă în amestecarea pentaoxidului de vanadiu cu o substanță organică reducătoare, ca, de exemplu, aldehidă formică, cu acid sulfuric și hidroxid de potasiu, în proporții corespunzătoare. Soluția obținută se încorporează în suport (diatomită) într-un mod cunoscut. Materialul obținut se malaxează timp de 2 ore, se extrudează, se calcinează timp de 6 ore la 600°C, cu ridicarea treptată a temperaturii. Procedeul, conform invenției, permite obținerea într-un mod simplu și rapid, utilizînd materii prime accesibile, a unui catalizator de vanadiu cu activitate superioară.

Dosar nr. 67617
Data înregistrării: 12.VII.1971 Int. Cl.: Bol J 11/06
Data publicării: 20.V.1975 Cl.: 12 g H/01

Autori:
Ing. Oliviu Popa
Ing. Ion Miu
Ing. Șerban Blejoiu
Ing. Gheorghe Artene

Titular:
Combinatul chimic — Craiova

ROMANO CIUPE
AGATA KOVATS
MARIA GÀVAN

Determinarea mercurului din ape de suprafață și reziduale prin cromatografie în fază gazoasă

D.C.543.544.25: 628.543: 546.49

The description is given of a gas-chromatographic method for determining very low mercury concentrations — of the ppb order — in surface and residual waters, in C_6H_5HgCl form by using detectors with Ni^{63} electron capture. The detection limit is 0.1×10^{-12} g of mercury, which in the given working conditions corresponds to a concentration of 0.01 μg Hg/l of water.

Necesitatea determinării cantităților foarte mici de mercur (de ordinul p.p.b.) a crescut paralel cu interesul deosebit, pe care-l prezintă acest element, ca poluant cu efecte nocive considerabile.

Poluarea apelor de suprafață cu mercur se produce atît pe cale naturală — prin eroziunea rocilor primare —, cît și prin procesele de obținere și utilizare în industrie și agricultură [1, 2].

Mercurul în apele reziduale industriale poate apare sub formă de compuși anorganici și organici:

— mercur bivalent Hg^{2+};
— mercur metalic Hg°;
— fenilmercur $C_6H_5Hg^+$;
— alcoxialchilmercur $CH_3O—CH_2—CH_2—Hg^+$;
— metilmercur CH_3Hg^+

Toate aceste forme — ca și HgS în prezența oxigenului — în natură pot fi convertite în metilmercur, de către microrganismele acvatice din sedimente [6].

În apele de suprafață nepoluate nu se cunosc exact formele chimice de existență ale mercurului [3]. Compușii mercurului sînt în mare măsură legați de particulele de suspensii.

Metilmercurul este considerat cel mai toxic dintre compuși, acțiunea sa nocivă fiind accentuată prin faptul, că la rîndul său este relativ stabil, solubil și este rapid asimilat și acumulat de organismele vii [3,6,7].

Metilmercurul în sedimentele de rîu și biota a fost găsit între valorile de 0,01—0,27% față de mercurul total [4].

Avînd în vedere concentrațiile reduse de mercur în ape și în produsele biologice, pentru determinarea lor se folosesc cele mai sensibile metode de analiză fizico-chimică, cum ar fi spectrofotometria de emisie [8], spectrofotometria de absorbție atomică, [9, 10], cromatografia în fază gazoasă [5, 12—18], analiza prin activare cu neutroni [11] etc., care sînt mult superioare ca selectivitate și sensibilitate față de metoda clasică spectrofotometrică [22, 23] cu ditizonă.

În ultimii ani, datorită avantajelor pe care le prezintă, tehnica gaz-cromatografică a fost extinsă și la studiul ionilor metalici în soluții apoase (Ni, Be, Hg, Cu, Cr etc.) [5, 14, 18—21].

Sensibilitatea și selectivitatea mare, conferită de detectorul cu captură de electroni, precum și posibilitatea unei analize simultane a mai multor ioni și compuși, justifică interesul pentru cromatografie în fază gazoasă în determinarea ionilor metalici sub formă de complecși volatili.

Metodele gaz-cromatografice, spre deosebire de cele prin SAA, permit determinarea în amestec sau separat atît a combinațiilor organomercurice, cît și a celor anorganice, după transformarea lor prealabilă în derivați organomercurici [5].

Metoda propusă se bazează pe lucrările inițiate de Fishbein [14], Jones, Nickless [14, 20] în acest domeniu utilizînd complexul C_6H_5HgCl pentru analiză gaz-cromatografică, care este adecvat din punct de vedere al stabilității și al temperaturii de volatilizare.

Procedeul

Obținerea C_6H_5HgCl se bazează pe reacția Peters $RSO_2H + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + SO_2 + HCl$ utilizînd ca reactant benzensulfinatul de sodiu. Reacția are loc în soluții slab acide și în lipsa agenților oxidanți. Îndepărtarea compușilor cu sulf, perturbanți, se face prin extracții repetate cu toluen.

La 100 ml apă de analizat se adaugă 5 ml acid acetic 4 N, 5 ml soluție de benzensulfinat 2% și se încălzește pe baie de apă aproape de fierbere circa 5 min. Se răcește la temperatura camerei, se aduce la 1N cu HCl concentrat și se extrage într-o pîlnie de separare cu 50 ml toluen, prin agitare timp de 3 min. Stratul apos se îndepărtează, iar toluenul se spală de două ori cu apă bidistilată prin ușoară agitare. Faza organică se agită 3 min cu 6 ml soluție de acetat de cisteină (1 g cisteină $HCl \cdot H_2O$; 0,775 g acetat de sodiu. $3H_2O$; 12,5 g sulfat de sodiu anhidru adus la 100 ml cu apă bidistilată).

Stratul apos separat, se agită în continuare cu 2 ml HCl 6 N și 10 ml toluen încă 3 min. Din extractul organic (toluen) se injectează în aparat 1—2 μl.

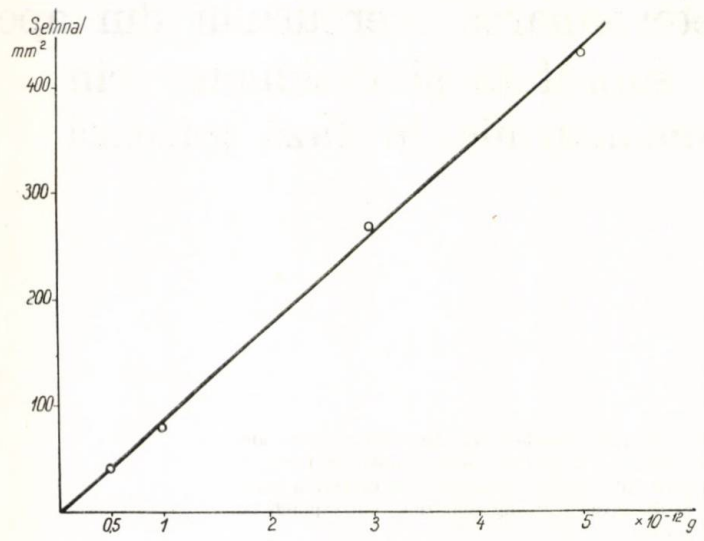


Fig. 1. Curba de etalonare pentru mercur

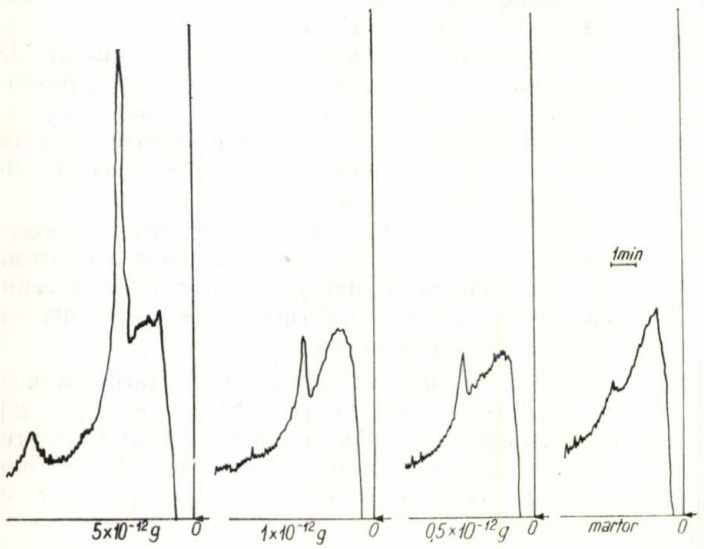


Fig. 2. Cromatograma mercurului Hg^{2+} la $5\cdots5\times10^{-12}$g.

Condiţiile de lucru

Aparat: gaz-cromatograf Carlo Erba tip GD—ACI
Detector de captură de electroni Ni^{63}
Coloană: din oţel inox de 60 cm lungime şi 2×4 mm diametru
Fază staţionară: 5% dietilenglicoladipat (LAC 296) pe Chromosorb W 100—200 mesh (a.w.)
Temperatura coloanei: 190°C
Temperatura detectorului (ECD): 275°C
Temperatura vaporizorului: 250°C
Gaz purtător: Argon 3,1 atm
Puls: 200 μs/1 μs
Volum injectat: 1 μl.

Liniaritatea detectorului s-a studiat utilizînd soluţii cu concentraţii 0,05—5 μg Hg/1, curba de etalon şi cromatogramele respective fiind reprezentate în figurile 1 şi 2.

Limita de detecţie este de $0{,}1\times10^{-12}$g Hg, iar domeniul de liniaritate în condiţiile de lucru menţionate se situează între $0{,}5\times10^{-12}$—5×10^{-12}g Hg, acesta fiind adecvat determinării unor concentraţii existente frecvent în apele de suprafaţă poluate.

Determinările efectuate în zona de exploatare şi preparare a mercurului Sîntimbru-Ciuc, au relevat (pe un fond de 0,01 μg Hg/l apă) valori de 0,06—8μg Hg/l pentru apele de suprafaţă şi valori de 10—50 μg Hg/l pentru apele reziduale, rezultate din procesul de extracţie.

Determinările efectuate în apa Mureşului şi a diferiţilor afluenţi au relevat valori între 0,2—4,4μg Hg/l apă.

Concluzii

Metoda gaz-cromatografică de determinare a mercurului în concentraţii foarte mici reprezintă una din tehnicile cu mare aplicabilitate în studiul poluării cu mercur.

Bibliografie

1. Mc Kim, I. M., ş.a., Water Poll. Contr. Feder. *45*, nr. 6, 1973, p. 1370
2. Bouroncle C. A., Echegaray R. M., Bol. Off. Sanit. Panamer., *74*, nr. 4, 1973, p. 290.
3. * * *, Long-term Programme in Environmental Pollution Control in Europe. The Hazards to Health of Persistent Substances in Water. Technical documents on Arsenic, Cadmium Lead, Manganese and Mercury, Reg. Off. for Europe, WHO. Copenhagen, 1973.
4. Batti R., Magnaval, R., Lanzola, E. Chemosphere, *1*, 1975, p. 13.
5. Batti, R., Magnaval, R., Lamy E., Lafuma, I., Problemes posés par la concentration de l'homme et de son milieu par le mercure et la cadmium. Luxemburg, 2—5 iul. 1973 (EUR — 5075) p. 212.
6. Vallee, B. L., Ulmer, D. D., Ann. Rev. Biochem., *41*, 1972, p. 91
7. * * *, Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-Boden-und Lufthygiene, nr. 40, Ed. Fischer, Stuttgart, 1973, p. 179.
8. Lichte, F. E., Anal. Chem. *44*, 1972, p. 1321.
9. Hatch, W. R., Anal. Chem. *40*, 1968, 2085.
10. Omang, S., Anal. Chim. Acta, *63*, nr. 2, 1973, p. 247.
11. Pillay, K. K. ş.a., Anal. Chem. *43*, 1971, p. 1419.
12. Schwedt, G., Russel, H., Z. Anal. Chem. *264*, 1973, p. 301.
13. Grossman, W. E. ş.a., Anal. Chim. Acta. *60*, 1972, p. 447.
14. Jones, P., Nickless, G., J. Chromat. *76*, 1973, p. 285.
15. Baughman, G. L. ş.a., J. Chrom. *76*, 1973, p. 471.
16. Longbotto, m I. E., Anal. Chem. *44*, 1972, p. 1111.
17. Gonzales, I. E., Anal. Letters, *5*, 1972, p. 683.
18. Barrat, S. S., Proc. Soc. Analyt. Chem. *10*, nr. 7, 1973, p. 167.
19. Fishbein, L., Chromat. Rev., *13*, 1970, p. 133.
20. Jones, P., Nickless, G., Proc. Soc. Analyt. Chem. *10*, nr. 11, 1973, p. 269.
21. Westöö, G., Acta Chem. Scand., *21*, 1967, p. 1790.
22. Koch, O. G., Handbuch der Spurenanalyse, Berlin, Ed. Springer, 1964.
23. Sandell, F. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers New York — London 1959, p. 1032.

GHEORGHE I. BĂRBATU
VASILE IONESCU
MIHAI VATCU
ALEXANDRU BUIUCA

Metodă de normare a muncii cu ajutorul corelației multiple și al calculatorului electronic, în procese aleatoare: descărcarea produselor petroliere din cisterne C.F.R.

D.C.681.3:658.3

A method of norm setting in aleatory processes has been worked out. It takes into consideration all the main influence factors which determine the unloading time of tank-wagons, namely the viscosity and congelation of the product as expressed in linearised magnitudes, the number of boilers, the temperature of the product on arriving at the storage, the average air temperature and the density of the product. The authors resorted to the multiple correlation method, the REMUS programme for IBM 370 as well as to the electronic invoice-and bookkeeping machines Felix FC 15 and Felix FC 30. The method contributes to a higher manpower stability, to a higher productivity of labour and to a better utilization index of the tank-wagons of Romanian railways. It can be extended to the refineries and oilfields where products with similar rheological characteristics are handled.

În ultimul deceniu, în țara noastră, în activitatea de normare a muncii, în special la elaborarea normativelor de muncă, în majoritatea ramurilor de producție s-a extins utilizarea unor metode ale statisticii matematice. La elaborarea normativelor de muncă au început să fie aplicate experimental metoda grafică a trasării curbei normative și, pe scară mai redusă, metoda celor mai mici pătrate și metoda corelației multiple [1].

În această lucrare autorii redau o metodă de normare a personalului din activitatea de descărcare/încărcare a produselor petroliere din/în cisterne de cale ferată în/din rezervoarele de depozitare ale unei stații de export, metodă ce poate fi extinsă în schele și în rafinării, la operații similare.

Procesul de muncă supus normării, respectiv descărcarea navetelor cu cisterne C.F.R., începe din momentul garării acestora în depozit și se termină în momentul „avizării golirii", adică la terminarea descărcării, deconectarea tuburilor flexibile prin care s-a scurs produsul și punerea navetei de cisterne la dispoziția C.F.R. La indicația biroului de manipulație a depozitului, formația de lucru compusă din descărcătorii navetei C.F.R. de produse petroliere își începe activitatea astfel: șeful echipei ia în primire naveta, trece la identificarea și înregistrarea fiecărui cazan prevăzut în nota de greutate și la repartizarea membrilor echipei pe diverse faze ale procesului de muncă.

După atingerea temperaturii optime de descărcare a produsului din vagonul-cisternă supus încălzirii cu abur din serpentinele acestora, tuburile de presiune sînt date jos și se procedează la legarea fiecărei cisterne în parte prin tuburi flexibile de 3" la instalația (colectorul) depozitului, prin care se scurge produsul (prin cădere liberă sau cu pompa) către rezervoarele de depozitare, eventual prin intermediul recepțiilor-tampon.

Stabilirea numărului de muncitori din echipă care să deservească încărcarea navetelor CFR de produse petroliere se poate optimiza cu ajutorul teoriei firelor de așteptare.

După cum se știe, la stabilirea normei de muncă în t/h intervine timpul de descărcare (τ), considerat din momentul introducerii navetei la punctul de descărcare și pînă la avizarea navetei goale. Acest timp este o mărime aleatoare, a cărei valoare diferă de la o navetă la alta, în funcție de caracteristicile reologice ale produsului (exprimate prin viscozitate, congelare, temperatura la sosire etc.), de temperatura mediului ambiant, de numărul de cisterne din naveta C.F.R. supusă descărcării, de presiunea și de temperatura aburului (care influențează timpul de încălzire), de diametrul conductelor de primire în instalația depozitului etc.

În cele ce urmează, s-au considerat constante următoarele mărimi: diametrul conductelor de primire, debitul pompelor, presiunea și temperatura aburului.

S-a considerat că timpul de descărcare al navetelor este dat de relațiile:

a) pentru produse negre (păcură, uleiuri și țițeiuri similare din punct de vedere reologic):

$$\tau_n = f\ (G,n,d,v,c,t_p,t_e)$$

b) pentru produse albe (motorină, benzine și similare din punct de vedere reologic):

$$\tau_a = f(G,n,d,t_e)$$

în care:

G este cantitatea de produs petrolier din navetă;
n — numărul de cazane-cisternă din naveta C.F.R. respectivă;

Tabelul 1

DATE STATISTICE SUPUSE PRELUCRĂRII PE CALCULATOR ELECTRONIC CU AJUTORUL PROGRAMULUI REMUS

Nr. crt.	Timp de descăr-care, h	Canti-tate, t	Număr cazane	t_p °C	d_4^{15}	Visco-zitate I. A.	Pct. conge-lare I. A.	t_e, °C
1	33,50	1670	50	23	0,914	28,20	19,4	14
2	19,00	1568	45	25	0,955	36,00	43,8	7,2
3	13,00	1631	49	18	0,914	28,20	19,4	2,8
4	17,00	1534	43	47	0,936	34,20	77,4	2,8
5	10,00	1677	43	17	0,904	32,50	97,6	−1,4
6	30,00	1633	46	23	0,937	33,90	50,2	−1,4
7	24,00	1624	45	35	0,948	34,60	43,8	0,9
8	22,50	1566	42	34	0,935	34,00	71,0	−0,2
9	16,00	1598	45	40	0,953	37,34	43,8	14
10	18,00	1632	48	42	0,923	33,88	77,4	14
11	14,00	1654	45	24	0,955	36,61	43,8	5,6
12	20,50	1637	47	47	0,950	35,71	43,8	8,5

* I. A. – viscozitatea, respectiv congelarea, în unități liniarizate.

d — densitatea produsului de descărcat la 15°C (d_4^{15});

v — viscozitatea produsului la 50°C, °E;

c — congelarea produsului, °C;

t_p — temperatura produsului în momentul garării navetei, °C;

t_e — temperatura medie a aerului (media zilnică), °C.

Deoarece relațiile sînt liniare, viscozitatea și congelările se introduc în valori liniarizate.

Astfel, pentru transformarea valorilor ce redau punctul de congelare exprimat în °C în unități liniarizate, se citesc valorile corespunzătoare din tabelele prezentate în lucrarea [2].

În aceeași lucrare, conversia viscozităților în unități liniarizate se face din centistokes (cSt). De aceea, se vor utiliza datele din lucrarea [3] pentru a se transforma viscozitatea din °E, la 50°C, în cSt.

S-au luat în considerație datele statistice privind navetele descărcate în ultimele șase luni într-o unitate de depozitare din industria petrolieră; acestea s-au prezentat în tabelul 1.

S-au presupus relații liniare de tipul:

$$\tau_n = K_0 + K_1 G + K_2 n + K_3 d + K_4 v + K_5 C + K_6 t_q + K_7 t_e$$

respectiv:

$$\tau_a = K_0 + K_1 G + K_2 n + K_3 d + K_4 t_e$$

Datele statistice au fost prelucrate folosind corelația multiplă utilizînd programul Remus, cu aju-

Tabelul 2

PRODUSE ALBE

Nr. crt.	Naveta nr.	G t	n	d_4^{15}	t_e °C	τ, h	τ_c, h	$\frac{G}{\tau}$, t/h	$\frac{G}{\tau_c}$, t/h	$\frac{\text{lei}}{\text{t}}$	lei / navetă
1	614	1197	36	0,735	19,9	5,552	—	216	—	0,246	294,46
2	724	1547	46	0,751	19,9	5,732	—	270	—	0,197	304,76
3	1	196	7	0,795	19,9	0,883	—	222	—	0,239	46,84
4	723	507	24	0,751	20,2	5,200	—	97	—	0,547	277,32
5	1005	1771	40	0,749	20,2	5,727	—	309	—	0,172	304,61
6	725	1109	43	0,745	20,2	5,590	—	198	—	0,268	297,21
7	721	130	3	0,755	20,2	0,886	—	147	—	0,361	46,93
8	1007	1641	33	0,745	20,6	5,578	—	294	—	0,180	295,38
9	727	1207	47	0,736	20,6	5,636	—	214	—	0,248	299,33
10	726	1575	55	0,714	20,7	5,866	—	268	—	0,198	311,85
11	728	1406	51	0,764	21,3	5,686	—	247	—	0,215	302,29
12	725	110	6	0,737	21,3	0,495	—	222	—	0,239	26,29
13	1001	1746	40	0,749	21,3	5,679	—	307	—	0,173	302,05
14	729	1427	39	0,764	21,3	5,555	—	257	—	0,207	295,38
15	1004	1500	34	0,750	22,9	5,458	—	275	—	0,193	289,50
16	2	160	5	0,760	22,9	0,721	—	222	—	0,239	38,24
17	730	1328	48	0,758	23,7	5,516	—	241	—	0,220	292,16
18	731	1234	39	0,759	23,7	5,386	—	229	—	0,231	285,05
19	1001	1683	39	0,747	23,8	5,529	—	304	—	0,174	292,84
20	752	1141	38	0,761	23,8	5,346	—	213	—	0,249	284,10
21	1005	1764	40	0,747	24,0	5,562	—	317	—	0,167	294,58
22	733	1100	48	0,752	24,0	5,464	—	201	—	0,264	290,40
23	1007	1810	40	0,750	23,2	5,611	3,658	—	495	0,107	193,67
24	734	923	34	0,759	23,2	5,287	3,447	—	268	0,198	182,75
25	732	521	23	0,755	23,2	5,060	3,299	—	158	0,336	175,05
26	1002	1721	39	0,755	23,2	5,566	3,628	—	474	0,112	192,75
27	735	1307	46	0,755	23,5	5,534	3,668	—	362	0,147	192,13
28	736	1375	53	0,755	23,5	5,632	3,672	—	374	0,142	195,25
29	1001	1782	40	0,753	23,5	5,598	3,649	—	488	0,109	194,24
30	733	549	24	0,758	23,5	5,074	3,308	—	166	0,320	175,68
31	1008	1785	40	0,751	23,4	5,602	3,652	—	488	0,109	194,56
32	737	1141	45	0,755	23,4	5,478	3,559	—	320	0,166	189,40
33	100	1266	45	0,871	23,4	5,305	3,458	—	366	0,145	183,57
34	1005	1782	46	0,756	22,0	5,702	3,717	—	479	0,111	197,80
35	738	1331	58	0,752	22,0	5,725	3,750	—	355	0,150	199,65
									TOTAL		7938,07

Tabelul 3

PRODUSE NEGRE

Nr. crt.	Naveta Nr.	G, t	n	t_p °C	d_4^{15}	Vîscozitate I.A.	Pct. congelare I.A.	t_e, °C	τ, h	τ_c, h	G/τ t/h	$\bar{G}/\tau_c$, t/h	lei / t	lei / navetă
1	4002	1695	35	41	0,925	31,86	40,9	19,9	8,544	—	198	—	0,268	454,26
2	4010	1857	36	39	0,952	31,86	43,8	20,5	7,447	—	249	—	0,213	395,54
3	4006	1796	35	30	0,927	33,10	80,7	20,7	8,222	—	218	—	0,244	438,22
4	301	52	1	30	0,896	31,31	22,9	20,7	0,477	—	109	—	0,487	25,32
5	511	1544	40	40	0,988	32,26	87,1	20,7	6,674	—	231	—	0,229	353,57
6	4008	1910	36	41	0,943	36,20	43,8	20,7	7,867	—	243	—	0,219	418,29
7	512	1354	38	39	0,989	34,77	90,4	20,7	7,168	—	189	—	0,281	380,55
8	4001	1891	36	39	0,948	36,75	45,2	21,3	7,479	—	253	—	0,210	397,11
9	4011	1865	36	40	0,958	37,23	43,8	22,0	6,893	—	271	—	0,196	365,54
10	513	1156	34	43	0,987	34,95	80,7	22,1	6,671	—	173	—	0,307	354,95
11	302	1114	35	39	0,898	30,86	94,0	22,1	8,842	—	126	—	0,421	469,64
12	4002	1785	36	40	0,958	37,23	43,8	23,7	6,147	—	290	—	0,183	326,96
13	914	1327	40	41	0,957	34,60	77,4	23,7	8,948	—	148	—	0,359	476,28
14	4006	1887	36	40	0,959	34,60	43,8	23,7	5,651	—	334	—	0,159	300,11
15	4003	1815	36	40	0,963	37,12	71,0	23,7	5,634	—	322	—	0,165	299,41
16	456	1837	39	42	0,948	33,10	74,2	24,0	5,479	—	335	—	0,159	292,08
17	4002	1607	31	40	0,947	34,68	45,2	24,0	6,180	—	260	—	0,204	328,32
18	4011	1750	34	39	0,943	34,77	45,2	23,2	6,603	—	265	—	0,200	350,79
19	4004	1908	35	40	0,955	36,15	43,8	23,2	6,098	—	313	—	0,170	323,81
20	453	1658	49	41	0,917	32,93	42,4	23,2	7,807	—	212	—	0,251	415,44
21	917	1124	38	41	0,956	35,71	77,4	23,5	7,132	4,650	—	242	0,219	246,72
22	4006	1873	36	40	0,940	33,10	45,2	23,5	6,148	4,008	—	467	0,114	213,52
23	920	1359	44	40	0,951	35,66	65,3	23,4	7,238	4,719	—	288	0,184	250,06
24	301	575	19	41	0,950	35,08	53,2	23,4	7,959	5,189	—	111	0,478	274,85
25	301	1077	32	40	0,919	31,31	74,2	23,4	7,771	5,066	—	212	0,250	269,25
26	922	1540	46	39	0,971	34,68	62,8	23,4	6,424	4,188	—	368	0,144	221,76
27	302	1582	46	35	0,897	31,31	87,1	22,0	8,719	5,684	—	275	0,193	301,47
28	4010	1794	36	41	0,897	34,21	77,4	22,0	7,995	5,212	—	344	0,154	276,28

torul calculatorului electronic IBM 370 al Centrului de calcul electronic și cibernetică economică din cadrul A.S.E. obținîndu-se următoarele rezultate:

Pentru produsele negre:

$K_0 = 45{,}865891$
$K_1 = 0{,}001987$
$K_2 = 0{,}035757$
$K_3 = 26{,}763504$
$K_4 = 0{,}090795$
$K_5 = 0{,}010495$
$K_6 = 0{,}044875$
$K_7 = 0{,}54724$

Coeficientul de corelație multiplă = 0,76
Abaterea-standard = 2,89
Coeficientul de variație = 18,78

Rezultă că timpul normat electronic pentru descărcarea unei navete C.F.R. cu produse petroliere negre este dat de relația:

$$\tau_n = 45{,}865891 - 0{,}001987\ G + 0{,}035757\ n - 26{,}763504\ d + 0{,}090795\ v - 0{,}010495\ C - 0{,}044875\ t_p - 0{,}54724\ t_e$$

Pentru produsele albe:

$K_0 = 6{,}968446$
$K_1 = 0{,}00027$
$K_2 = 0{,}011392$
$K_3 = -1{,}784068$
$K_4 = -0{,}041901$

Coeficientul de corelație multiplă = 0,551
Abaterea-standard = 0,655
Coeficientul de variație = 10,798

Rezultă că timpul normat electronic pentru descărcarea unei navete C.F.R. cu produse albe este dat de relația:

$$\tau_a = 6{,}968446 + 0{,}00027\ G + 0{,}011392\ n - 1{,}784068\ d - 0{,}041901\ t_e$$

Norma de producție N_p, în t/h, este dată de relația:

$$N_p = \frac{G}{\tau} \cdot k_s$$

în care:

G este cantitatea înregistrată în nota de greutate a navetei, t;

τ — timpul de descărcare normat electronic conform relațiilor (1) și (2);

k_s — coeficientul de simultaneitate a navetelor, pe liniile rampelor de descărcare (influența sa asupra normei de descărcare se face simțită și se aplică numai navetelor pentru care $k_s > 1$). Se determină ca în exemplul redat sau cu ajutorul graficelor Gant.

Exemplu de aplicare a metodei

Se presupune că într-o anumită perioadă de timp, de exemplu 10 zile, s-au descărcat într-un depozit de produse petroliere următoarele navete cu produse albe și produse negre (tabelul 2).

După cum se observă, coeficientul de simultaneitate k_s s-a calculat din raportarea sumei timpilor normați electronic (τ)— la 240 ore (10 zile × 24 ore). Începînd cu data corespunzătoare navetei 1007, k_s devine mai mare decît 1 și timpul normat electronic τ se corectează cu formula:

$$\tau_c = \frac{\tau}{k_s} = \frac{\tau}{1{,}5339}$$

Norma de descărcare se corectează corespunzător, astfel:

$$N_p = \frac{G}{\tau_c}, \text{ t/h.}$$

Timpii stabiliți prin calcul electronic, τ, au fost deduși din relațiile furnizate de calculatorul electronic IBM 370, program REMUS. Pentru fiecare navetă în parte, s-a aplicat relația respectivă cu ajutorul mașinilor electronice de facturat și de contabilizat FELIX FC 15 și FELIX FC 30 S.

În ceea ce privește eficiența metodei de prelucrare electronică în procese aleatoare, în speță descărcarea cisternelor C.F.R. de produse petroliere, se poate arăta că aplicarea acesteia a dus la eliminarea fluctuației lucrătorilor, la creșterea productivității muncii, la reducerea timpului de staționare a vagoanelor-cisternă și la creșterea indicelui de utilizare a parcului de vagoane.

Aplicarea acestei metode poate fi extinsă în cazul schelelor și al rafinăriilor, precum și în alte sectoare de activitate care implică descărcarea/încărcarea produselor lichide din/în cisterne C.F.R.

Bibliografie

1. Isac, P., Costescu, C. și Unguru, I. „Aplicarea metodelor matematice la elaborarea normativelor de muncă" Studii de statistică (IV). Lucrările colocviului „Aplicații ale matematicii în economie" 3—6 dec. 1964, Iași, Direcția centrală de statistică, București, 1966.
2. Manescu, M., Dumitru, V., Ionescu, V. și Barbatu Gh., Programarea matematică în industria petrolieră, Ed. Academiei R. S. R., București, 1970.
3. Barbatu, Gh., și Silcu, Gh., Tehnica exportului de produse petroliere în porturi maritime, Ed. tehnică, București, 1964.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA *p*-NITROACETOFENONOXIMEI PURE

BREVET R.S.R. NR. 58573

Se descrie un procedeu pentru prepararea *p*-nitroacetofenonoximei pure, folosită ca intermediar pentru obținerea unor medicamente, ca antibioticul cloramfenicol.

Procedeul de obținere a *p*-nitroacetofenonoximei pure (maximum 3% ortoderivat, ca impurități) constă în izonitrozarea amestecului de izomeri orto, meta și para, ai nitroetilbenzenului, în mediu de alcool etilic, avînd concentrația de 95%, în prezența unui hidroxid alcalin și folosind ca agent de izonitrozare etilnitrit gazos. Produșii secundari rășinoși sînt îndepărtați din amestecul de reacție prin filtrare, iar eliminarea nitroetilbenzenului nereacționat se realizează prin separare mecanică, fără folosirea unui solvent. Operația de purificare a *p*-nitroacetofenonoximei rezultate prin precipitare este condusă prin analiză cromatografică în faza gazoasă — executată pe probe de *p*-nitroacetofenonoxima hidrolizată, în prealabil, cu acid clorhidric.

Dosar nr. 65.269
Data înregistrării: 11.12.1970
Data publicării: 05.06.1975

Int. Cl.: Co 7 C 131/00; Co 7 C 49/00;
Cl.: 120,3/01; 120,22; 120,25

Autori:
Ing. Elena Hintea
Chim. Ludovic Fey
Chim. Mihai Rusu
Chim. Valentin Mureșan
Chim. Raymund Herdt
Petru Tomuș

Titular:
Întreprinderea de medicamente „Terapia" — Cluj - Napoca

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNOR AZOTAȚI BAZICI DE PLUMB, UTILIZAȚI CA STABILIZATORI PENTRU POLICLORURA DE VINIL

BREVET R.S.R. NR. 58584

Se descrie un procedeu pentru obținerea unor azotați bazici de plumb, utilizați ca stabilizatori pentru policlorura de vinil. Procedeul constă în dizolvarea oxidului de plumb în acid azotic, în raport molar de 5 la 2, la temperatura de 95—100°C. Se obține o suspensie de culoare albă, care se separă prin filtrare. Precipitatul se usucă la 80—90°C și se macină, obținîndu-se o pulbere albă de azotat monobazic, bibazic, tribazic sau tetrabazic de plumb, în funcție de raportul molar al materiilor prime. În continuare, policlorura de vinil obținută prin procedeul de polimerizare în suspensie se amestecă cu azotat bibazic de plumb și cu stearat de calciu. După o omogenizare timp de 5 min., se amestecă timp de 10 min cu ftalat de di-2-etilhexil. Se trece amestecul pe un valț cu cilindrii încălziți la temperatura de 150°C. Timpul de prindere în foaie este de 1 min, iar timpul de vălțuire, de 10 min. Materialul astfel obținut este granulat pe un banc granulator, iar granulele de policlorură de vinil astfel obținute sînt folosite pentru izolarea de conductoare electrice.

Produsele obținute conform procedeului se utilizează ca stabilizatori în prelucrarea amestecurilor de policlorură de vinil destinate izolațiilor electrotehnice ca atare, sau împreună cu alți stabilizatori. Se obține o bună stabilitate la căldură și caracteristici dielectrice ridicate.

Dosar nr. 67949
Data înregistrării: 11.08.1971
Data publicării: 20.05.1975

Int. Cl.: C 08 F 45/56
Cl.: 39 b 22/06; 39 c, 25/01

Autori:
Ing. Teodor Wexler
Ing. Emil Ortenberg
Victoria Șerban

Titular:
Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri — București

Reactoare catalitice cu strat fix de catalizator

1. Caracteristicile procesului eterogen fluid-solid catalitic

O parte destul de însemnată dintre procesele chimice industriale sînt bazate pe reacții între fluide catalizate de solide. În numeroase sinteze din industria organică și anorganică, procesele catalitice eterogene au devenit predominante, fiind cele mai avansate din punct de vedere tehnologic.

Catalizatorii sînt substanțe solide folosite pentru accelerarea reacțiilor fluid-fluid. Ei aduc reactanții într-o situație energetică favorabilă transformării chimice, energia de activare fiind mult redusă sub valoarea corespunzătoare reacției necatalitice. Totodată, catalizatorii au o acțiune specifică, putînd accelera numai anumite transformări chimice și, prin urmare, pot fi utilizați cu eficiență în cazul reacțiilor complexe, datorită selectivității lor.

Reacția chimică propriu-zisă se desfășoară pe suprafața catalizatorului. Procesul catalitic, deosebit de complex, se realizează printr-o succesiune de etape fizico-chimice: transportul convectiv prin fluid, difuziunea prin stratul-limită adiacent granulei solide, difuziunea prin pori, adsorbția activată, reacția chimică, desorbția produșilor de reacție, difuziunea și transportul convectiv al produșilor în sens invers (de la suprafață la fluidul exterior). Viteza acestor etape depinde de un număr relativ mare de parametri (condițiile hidrodinamice, porozitatea granulei, forma și dimensiunile porilor, forma și mărimea granulei, presiunea, temperatura, concentrația etc.).

Importanța relativă a diferitelor etape pentru compunerea vitezei procesului este în funcție de condițiile concrete din reactor și de specificul reacției chimice. Astfel, transportul prin stratul staționar din vecinătatea granulei devine determinant în cazul reacțiilor foarte rapide sau în condiții de curgere nefavorabile. Difuziunea prin pori este importantă în cazul unui catalizator cu suprafață internă mare și deci, cu pori mici. Etapele de adsorbție-desorbție și, de reacție sînt puternic dependente de temperatură. Modul de combinare a diferitelor rezistențe pentru obținerea expresiei vitezei procesului este ilustrat în lucrarea [1]. Deseori, pentru exprimarea cantitativă mai simplă a cineticii procesului catalitic se recurge la identificarea cu etapa determinantă de viteză [2—4].

Ca urmare a rezistenței opusă difuziunii prin pori și reacției chimice, suprafața internă este neuniform accesibilă reactanților; ea este cu atît mai puțin accesibilă cu cît este mai aproape de centrul granulei. Efectul introdus de această neuniformitate se măsoară prin factorul de eficacitate, η, definit ca raportul dintre viteza efectivă a procesului și cea care s-ar obține dacă întreaga suprafață internă ar fi uniform accesibilă concentrației reactantului existentă pe suprafața externă. În literatură, factorul de eficacitate este corelat în principal cu modulul lui Thiele, $\varphi = r_p \left(k C_{A_{ks}}^{n-1} / D_{ke} \right)^{1/2}$ și cu criteriul Sherwood pentru transferul de masă fluid-granulă [2, 5—7]. Prin urmare, viteza reală a procesului este exprimată astfel:

$$v_p = v_p(C_{A_{ks}}) \cdot \eta \qquad (1)$$

2. Modele matematice pentru reactoare catalitice cu strat fix

Modelarea matematică reprezintă o cale deosebit de eficientă pentru simularea proceselor fluid-solid catalitice în vederea cercetării, proiectării și stabilirii condițiilor optime de lucru al reactoarelor industriale. În ultimul deceniu, ca urmare a perfecționării tehnicilor numerice de calcul, s-au realizat progrese însemnate în descrierea matematică a proceselor fizico-chimice complexe care se produc în sistemele eterogene catalitice, elaborîndu-se modele accesibile, mai apropiate de realitate.

Soluțiile modelelor matematice, în principal profilele de concentrație și temperatură, axiale și radiale, în reactor sînt utile în stabilirea performanțelor reactorului, precizarea regimului termic și asigurarea condițiilor optime pentru activitatea catalizatorului. În literatură există o varietate de tipuri de modele matematice adoptate pentru reactoare catalitice, diferențiate printr-un anumit grad de complexitate, în funcție de scopul în care sînt utilizate [7—11]. Astfel, în vederea analizei importanței etapelor elementare ale procesului sau a sistemului în regim dinamic, pentru stabilirea condițiilor de stabilitate a reactorului, se folosesc modele mai complicate, care iau în considerație un număr mai mare de factori și de etape fizice elementare [3, 5, 7—9]. În scopul proiectării utilajului sînt utilizate, după caz, modele mai simple, care permit o mai mare rapiditate a calculului și o mai clară elaborare a rezultatelor [10, 11].

Principalele tipuri de modele matematice scrise pentru reactoare catalitice sînt prezentate în tabelul 1. O clasificare a lor are la bază cîteva criterii importante, cum sînt: modul de tratare a sistemului fluid-solid (cvasiomogen sau eterogen-bifazic), dimensionalitatea spațială (bi- sau unidimensională), regimul termic al reactorului (adiabat sau neadiabat — izoterm și neizoterm).

A. *Modelele cvasiomogene* au la bază accepțiunea că nu există nici o rezistență la transferul termic și de masă între fluid și granulă și nici în interiorul granulei de catalizator. Sistemul fluid-solid este tratat ca un continuum cvasiomogen, iar mărimile fizice specifice — coeficienții de difuziune și conductivitatea termică sînt mărimi efective.

O tratare detaliată a modelelor cvasiomogene, mai des utilizate în proiectare, a fost făcută în lucrarea [11]. Ecuațiile generale ale reactorului pot fi obținute considerînd că efectele fenomenelor de transfer rezultă din suprapunerea unui flux convectiv și a unuia difuzional. Astfel, ținînd cont de simetria, în general cilindrică, a reactoarelor catalitice cu strat fix se obțin următoarele ecuații generale pentru transferul de masă și termic:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = - v \frac{\partial C}{\partial Z} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) - \\ - v_R(C, T) \qquad (2)$$

$$\rho c_{p_m} \frac{\partial T}{\partial \theta} = - v \rho c_{p_m} \frac{\partial T}{\partial Z} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \lambda_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \\ + (- \Delta H_R) \cdot v_R (C, T) \qquad (3)$$

În aceste expresii s-a admis că:

1) proprietățile fizice ale mediului de reacție (c_{p_m}, ρ etc.) rămîn practic constante în lungul reactorului;

2) coeficienții de difuziune D_z, D_r și conductivitățile termice λ_z, λ_r sînt mărimi constante;

3) viteza fluidului este constantă și egală cu viteza medie v;

4) convecția radială este neglijabilă.

Asupra sistemului de ecuații (2)—(3) se pot opera o serie de simplificări, după caz:

a. În regim staționar, termenii de acumulare sînt nuli:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$$

b. Sistemul de ecuații (2)—(3) este greu de soluționat; pentru scopuri practice, de obicei, se neglijează difuziunea axială, considerînd că procesele axiale sînt numai de natură convectivă (ipoteză satisfăcătoare în condiții de turbulență, $Re_p \geqslant 300$, [10]); deci:

$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = 0; \qquad \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = 0$$

Se obține astfel un model bidimensional, care, scris sub formă adimensională, ia aspectul ecuațiilor (4)—(5), tabelul 1; adăugînd condițiile-limită (6)—(9), se obține modelul complet care descrie comportarea unui reactor catalitic neadiabat.

c. În cazul unui reactor adiabat, dispersia radială nu este importantă, astfel încît se poate neglija termenul care exprimă difuziunea radială, obținîndu-se un model unidimensional, scris mai convenabil sub forma ecuațiilor (10)—(12). Modelul este adaptat pentru cazul în care există N reacții simultane. Ecuațiile (10)—(12) pot fi suplimentate cu o ecuație specifică transferului de moment, de obicei sub forma ecuației de variație a presiunii în reactor (ecuația tip Fanning, modificată pentru curgerea prin straturi granulare [12]):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}Z} = \Lambda' \frac{l}{d_p} \cdot v^2 \cdot \rho \qquad (13)$$

unde:

$$\Lambda' = f(\mathrm{Re}_p)$$

Această observație este valabilă pentru orice alt tip de model matematic.

d. Se pot utiliza deseori modele unidimensionale și pentru reactoare neadiabate, cu transfer lateral de căldură. Acest lucru este posibil cînd numărul Biot $= \frac{\alpha_p R_p}{\lambda_r}$ — care caracterizează transferul de căldură la suprafața particulei catalitice — este mare.

Tabelul 1

TIPURI DE MODELE MATEMATICE PENTRU REACTOARE CATALITICE CU STRAT FIX

Tipul modelului	Dimensionalitatea spațială	Tipul reactorului		Ecuațiile modelului	Condiții-limită
CVASIOMOGEN	BIDIMENSIONAL	NEADIABAT		$\frac{\partial x}{\partial z} = a_1 \left(\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) + b_1 \cdot v_R(x,T)$ (4) $\frac{\partial t}{\partial z} = a_2 \left(\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) + b_2 \cdot v_R(x,T)$ (5)	$\left.\begin{matrix} x = 0 \\ t = 0 \end{matrix}\right\}$ la $z = 0$, $0 \leqslant r \leqslant r_p$ (6) $\frac{\partial x}{\partial r} = 0$, la $r = 0$, $r = r_p$, $z = 0$ (7) $\frac{\partial t}{\partial r} = 0$, la $r = 0$, $z \geqslant 0$ (8) $\frac{\partial t}{\partial r} = -\alpha t$ la $r = r_p$, $z \geqslant 0$ (9)
	UNIDIMENSIONAL	ADIABAT		$D_{M_{A0}} \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}Z} = \mathrm{S} \cdot \rho_c \cdot v_{R_k}(x,T), \quad k = 1 \ldots N$ (10) $\Sigma D_{M_i} c_{p_i} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}Z} = \Sigma (-\Delta H_{R_k}) \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}Z} \cdot D_{M_{A0}}$ (11)	$\left.\begin{matrix} x = 0 \\ T = T_0 \end{matrix}\right\}$ la $Z = 0$ $(0 \leqslant r \leqslant r_p)$ (12)
		NEADIABAT	NEIZOTERM	$D_{M_{A0}} \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}Z} = S \cdot \rho_c \cdot v_{R_k}(x,T)$ (14) $\Sigma D_{M_i} c_{p_i} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}Z} = D_{M_{A0}} \Sigma (-\Delta H_{R_k}) \cdot \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}Z} -$ $- \mathrm{K} \cdot \pi \cdot n\mathrm{d} (T - T_r)$ (15) $\mathrm{G} \cdot c_{p_m} \frac{\mathrm{d}T_r}{\mathrm{d}Z} = K \cdot \pi \cdot n \cdot d (T - T_r)$ (16)	$\left.\begin{matrix} x = 0 \\ T = T_0 \end{matrix}\right\}$ la $Z = 0$ $(0 \quad r \quad r_p)$ (17) Condiția-limită pentru transferul termic prin perete este înglobată în ecuația (15)
			IZO-TERM	$\rho_c \frac{V_r}{D_{M_{A0}}} = \int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x}{v_R(x,T)}, \quad T = \text{const}$ (18)	
ETEROGEN (BIFAZIC)	UNIDIMENSIONAL	ADIABAT		*Fluid*: $\varepsilon_r \left(\frac{\partial C_f}{\partial \theta} + v \frac{\partial C_f}{\partial Z} \right) = k_g s_i (C_{ks} - C_f)$ (19) $\varepsilon_r \cdot \rho \cdot c_p \left(\frac{\partial T_f}{\partial \theta} + v \frac{\partial T_f}{\partial Z} \right) = \alpha_f \cdot s_v (T_{ks} - T_f)$ (20) *Granulă*: $k_g s_i (C_{ks} - C_f) = \varepsilon_k \cdot \eta \cdot v_R(C_{ks}, T_{ks})$ (21) $\alpha_f \cdot s_i (T_{ks} - T_f) = \varepsilon_k \cdot \eta \cdot (-\Delta H_R) \cdot v_R(C_{ks}, T_{ks})$ (22)	$\left.\begin{matrix} C_f = C_0 \ (\theta) \\ T_f = T_0 \ (\theta) \end{matrix}\right\}$ la $Z = 0$, $\theta > 0$ (23) $\left.\begin{matrix} C_f = C_f(Z) \\ T_f = T_f(Z) \\ C_{ks} = C_{ks}(Z) \\ T_{ks} = T_{ks}(Z) \end{matrix}\right\}$ la $\theta = 0$, $Z \geqslant 0$ (24)

Tabelul 2

DATE DE CALCUL PENTRU REACTORUL DE METANOL

Compoziția în alimentare, % vol				D_{v_0}, m³/h	T_0, °C	P, at	D, m	d, mm	n	d_p, mm
CO	H_2	CH_4	CH_3OH							
29,3	68,6	2,07	0,03	750	300	60	1,3	25/21	1340	4,5

terizează rezistența termică la peretele reactorului — este mic (Bi < 5); în acest caz, rezistența termică la perete este mare, și reactorul se comportă asemănător celui adiabat [13].

Pentru reactoarele neizoterme, tip schimbător de căldură, sînt valabile ecuațiile (14)—(17). Condiția-limită de transfer termic la perete a fost înglobată în ecuația de bilanț caloric (15); totodată, a fost adăugată și o ecuație de bilanț termic pentru fluidul exterior țevii de reacție (16).

În cazul reactorului izoterm, mai greu de realizat în practică, este suficientă ecuația de bilanț de materiale (18), identică cu cea a reactorului cu deplasare izoterm ideal. Singura deosebire o poate constitui faptul că viteza de reacție are deseori o expresie mai complicată, specifică procesului eterogen fluid-solid catalitic, și atunci efectuarea integralei devine mai dificilă, uneori recurgîndu-se la metode grafice sau numerice.

B. *Modele eterogene (bifazice).* În modelele eterogene temperatura și concentrația fluidului diferă de cele ale catalizatorului, datorită rezistențelor la transferul de căldură și de masă la suprafața și în interiorul granulei de catalizator. Un model bifazic conține ecuații specifice pentru fluid și granulă și condițiile-limită la suprafața granulei. În plus, sistemul de ecuații trebuie suplimentat, la fel ca și la modelul cvasiomogen, cu condițiile-limită și inițiale ale reactorului.

În tabelul 1 este exemplificat un model bifazic pentru un reactor adiabat (model unidimensional), ecuațiile (19)—(22) cu condițiile-limită (23) și inițiale (24). Pentru simplificarea ecuațiilor pentru granulă (21)—(22), s-a introdus factorul de eficacitate, η, care ține cont de rezistența la transfer prin structura poroasă a granulei. Concentrația și temperatura la intrarea în reactor pot fi variabile în timp după o anumită lege, permițînd simularea procesului în condiții dinamice (de exemplu, reactoare în regim oscilatoriu).

Feick și Quon [8] au arătat că adoptarea unui model bifazic este necesară atunci cînd rapoartele:

$$q_C = \frac{\varepsilon_k \cdot \eta \cdot \cdot v_R(C_{ks}, T_{ks})}{k_g \cdot s_v \cdot C_k} = \frac{C_f - C_k}{C_k} \qquad (25)$$

respectiv

$$q_T = \frac{\varepsilon_k \cdot \eta \cdot (-\Delta H_R) \cdot v_R(C_{ks}, T_{ks})}{\alpha_f \cdot s_v T_k} = \frac{T_f - T_k}{T_k} \qquad (26)$$

iau valori mai mari decît 0,001, deci cînd eroarea făcută între valorile C, T pentru fluid și cele pentru catalizator este mai mare decît 0,1%.

Soluționarea modelelor matematice. Pentru soluționarea cît mai corectă a sistemelor de ecuații diferențiale descrise anterior, se impune o atenție deosebită, pe de o parte, asupra evaluării cît mai precise a constantelor fizice intervenite în model și, pe de altă parte, asupra alegerii unei metode de soluționare convenabilă scopului în care sînt utilizate soluțiile.

În prezent, în literatură există numeroase lucrări care se ocupă cu determinarea pe baze teoretice sau experimentale a parametrilor fizici ai stratului fix de catalizator (coeficienți de difuziune, conductibilitate termică, coeficienți de transfer termic și de masă, densități, capacități calorice etc.) în limite cît mai apropiate de realitate. În acest sens, există cîteva lucrări mai sintetice, care trec în revistă principalele rezultate obținute în acest domeniu [2, 7, 14,15], dar pe lîngă acestea se pot enumera și multe altele, care se referă la o mare diversitate de probleme.

În ceea ce privește cel de-al doilea aspect, metoda de soluționare, se poate menționa, de asemenea, că în ultimul timp a fost propus și perfecționat un număr mare de scheme de calcul, din care multe concură din punct de vedere al eficacității (timp de calcul convenabil, concomitent cu o precizie satisfăcătoare).

Soluționarea analitică a sistemelor de ecuații diferențiale care alcătuiesc modelele matematice ale reactoarelor catalitice nu este posibilă decît în cîteva cazuri mult simplificate, fără importanță practică. Din acest motiv, se recurge aproape în exclusivitate la tehnici numerice de calcul. Pentru soluționarea numerică, derivatele parțiale ale ecuațiilor diferențiale se aproximează fie cu diferențe finite de diferite tipuri (metode cu diferențe finite, explicite sau implicite [17], fie cu expresii polinomiale (serii); din această categorie varianta cea mai utilizată este colocația ortogonală [13, 16, 18]. O clasificare și o descriere a principalelor tehnici numerice de calcul, însoțite de exemplificări, s-au făcut în lucrarea [11], iar în referințele bibliografice [18, 19] acestea au fost comparate între ele sau au fost analizate mai în detaliu.

În această lucrare va fi exemplificată o schemă numerică de calcul utilizată pentru soluționarea unui model cvasiomogen unidimensional.

3. Aplicație. Soluționarea modelului matematic al reactorului de sinteză a metanolului

Reactorul ales pentru exemplificare a fost propus relativ recent pentru sinteza CH_3OH și este alcătuit din două straturi fixe de catalizator adiabate și unul neadiabat, tip schimbător de căldură, cu catalizatorul în țevi; printre țevi circulă amestecul de reacție (gazul de sinteză), care se preîncălzește, pe baza căldurii de reacție cedată în ultimul strat (sistem autoterm). Cele trei straturi de catalizator sînt separate prin zone de răcire intermediară (fig. 1) care avantajează creșterea conversiei, așa cum reiese și din figura 2.

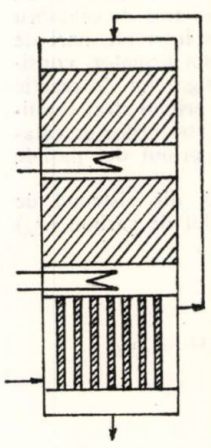


Fig. 1. Schema reactorului de metanol

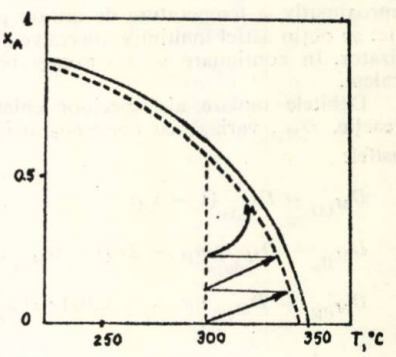


Fig. 2. Diagrama conversie — temperatură

Reacția de formare a metanolului:

$$CO + 2H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3OH, \quad \Delta H^0_{R_{298}} = -21{,}4 \text{ kcal/mol}$$

este descrisă de următoarea ecuație cinetică [21]:

$$v_R = k_1 p_{H_2} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CH_3OH}} \right)^{0,25} - k_2 \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}} \right)^{0,25} \qquad (27)$$

constanta de viteză k_1 depinde de temperatură, după legea:

$$k_1 = 0{,}405 \cdot e^{-\frac{578}{T}} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{at} \qquad (28)$$

iar k_2 se obține din relația:

$$k_2 = k_1 / \sqrt{K_p} \qquad (29)$$

în care K_p este calculabil cu ajutorul expresiei:

$$\lg K_p = \frac{3971}{T} - 7{,}492 \lg T + 0{,}177 \cdot 10^{-2} T - 0{,}311 \cdot 10^{-7} T^2 + 9{,}218 \qquad (30)$$

În scopul dimensionării reactorului se propun datele de intrare prezentate în tabelul 2.

Pentru simplificare, se neglijează reacțiile secundare; de asemenea, nu se ia în considerare variația presiunii în reactor.

a. *Calculul straturilor adiabate*

Modelul matematic adoptat pentru straturile adiabate este cel de forma ecuațiilor (10)–(12), tabelul 1. Soluționarea lui va fi efectuată printr-o tehnică numerică mai accesibilă, metoda Euler simplă [17, 22]. În acest scop se împarte reactorul în j_M pași de calcul, iar sistemul de ecuații diferențiale este transcris sub forma unor ecuații cu diferențe finite:

$$\frac{\Delta x_A}{\Delta Z} = \frac{x_{A,j+1} - x_{A,j}}{\Delta Z} = v_{R,j} \cdot \frac{S}{D_{M_{A_0}}} \qquad (31)$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta Z} = \frac{T_{j+1} - T_j}{\Delta Z} = \frac{1}{(\Sigma D_{M_i} c_{p_i})_j} \cdot D_{M_{A_0}} (-\Delta H_{R,j}) \cdot \frac{\Delta x_A}{\Delta Z}, \quad j = 1, \ldots j_M \qquad (32)$$

Metoda Euler prezintă o convergență spre soluția exactă cu atît mai bună, cu cît pasul de calcul, ΔZ, este mai mic. Calculul de dimensionare se face pentru fiecare strat, pas cu pas, pînă cînd conversia se apropie de valoarea de echilibru (creșterile de conversii devin prea mici pe intervale mari de lungime), apoi se trece la calculul stratului următor, considerînd că intermediar se face o răcire a gazelor de reacție aproximativ la temperatura de intrare pe primul strat catalitic; se obțin astfel înălțimile succesive ale straturilor de catalizator. În continuare se vor exemplifica primii doi pași de calcul.

Debitele molare ale speciilor chimice din sistemul de reacție, D_{M_i}, variază cu conversia oxidului de carbon (x_A) astfel:

$$D_{M_{CO}} = D_{M_{A0}} (1 - x_A)$$

$$D_{M_{H_2}} = D_{M_{A0}} (m_{H_2} - 2x_A) = D_{M_{A0}} (2{,}34 - 2x_A)$$

$$D_{M_{CH_4}} = D_{M_{A0}} \cdot m_{CH_4} = 0{,}071 \cdot D_{M_{A0}}$$

$$D_{M_{CH_3OH}} = D_{M_{A0}} (m_{CH_3OH} + x_A) = (0{,}001 + x_A)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$D_{M_T} = D_{M_{A0}} (3{,}412 - 2x_A)$$

Presiunile parțiale, p_i, se pot calcula astfel cu relația $p_i = y_i p = \frac{D_{M_i}}{D_{M_T}} \cdot p$, iar $D_{M_{A0}}$ rezultă din legea gazelor:

$$D_{M_{A0}} = D_{M_T} \cdot y_{CO} = D_{v_0} \cdot \frac{p}{RT_0} y_{CO} = 750 \cdot \frac{60}{0{,}082 \cdot 573} \cdot \frac{1}{3{,}412} = 280 \text{ kmol/h}$$

La temperatura de intrare, constantele de viteză calculate cu relațiile anterioare au valorile: $k_1 = 0{,}148 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ h at}}$, $K_p = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$ at^{-2}, $k_2 = 8{,}05$ kmol/m^{3}h.

Atunci:

$$v_{R,1} = 0{,}148 \cdot 60 \cdot \frac{2{,}34}{3{,}412} \left(\frac{1}{0{,}001} \right)^{0,25} - 8{,}05 \cdot \left(\frac{0{,}001}{1} \right)^{0,25} = 32{,}37 \text{ kmol/m}^3\text{h}$$

$$S = \frac{\pi D^2}{4} = 1{,}325 \text{ m}^2$$

Se alege $\Delta Z = 0{,}05$ m; prin urmare, conform relației (31):

$$x_{A,2} = x_{A,1} + v_{R,1} \cdot \frac{S \cdot \Delta Z}{D_{M_{A0}}} = 0 + 32{,}37 \cdot \frac{1{,}325 \cdot 0{,}05}{280} = 0{,}0077$$

Pentru ecuația de bilanț termic (11) sînt necesare valorile căldurilor specifice; calculate după [23], la T = 573 K rezultă valorile (în cal/mol · grd): $c_{p_{CO}} = 7{,}49$; $c_{p_{H_2}} = 6{,}99$; $c_{p_{CH_4}} = 11{,}4$; $c_{p_{CH_3OH}} = 16{,}04$.

Efectul termic al reacției ΔH_R, la aceeași temperatură, calculat cu legea lui Kirchhoff: $\Delta H_R = \Delta H_{R,298} + \int_{298}^{573} \Delta c_p \, dT$ este $-23750 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$,

iar $\sum D_{m_i} c_{p_i} = D_{M_{A0}} (1 \cdot 7{,}49 + 2{,}34 \cdot 6{,}99 + 0{,}071 \cdot 11{,}4 + 0{,}001 \cdot 16{,}03) = D_{M_{A0}} \cdot 24{,}68$

Înlocuind toate aceste valori în ecuația (32), rezultă:

$$T_2 = T_1 + \frac{23750}{24{,}68} \cdot 0{,}0077 = 573 + 7{,}4 = 580{,}4 \text{ K}$$

Valorile x_2, T_2 sînt considerate drept inițiale pentru pasul următor și se continuă calculul în mod analog primului pas.

Constantele de viteză au acum valorile: $k_1 = 0{,}150$ kmol/m^3 · h · at, $K_p = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ at^{-2}, $k_2 = 8{,}85$ kmol/m^3 · h, iar

$$v_{R,2} = 0{,}150 \cdot 60 \cdot \frac{2{,}34 - 2 \cdot 0{,}0077}{3{,}412 - 2 \cdot 0{,}0077} \cdot \left(\frac{1 - 0{,}0077}{0{,}001 + 0{,}0077} \right)^{0,25} - 8{,}85 \left(\frac{0{,}001 + 0{,}0077}{1 - 0{,}0077} \right)^{0,25} = 17{,}47 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

și

$$x_{A,3} = x_{A,2} + v_{R,2} \cdot \frac{S \cdot \Delta Z}{D_{M_{A0}}} = 0{,}0077 + 17{,}47 \cdot \frac{1{,}325 \cdot 0{,}05}{280} = 0{,}0118$$

Căldurile specifice calculate la temperatura T_2 se modifică astfel:

$$c_{p_{CO}} = 7{,}51; \quad c_{p_{H_2}} = 7{,}1; \quad c_{p_{CH_4}} = 11{,}65; \quad c_{p_{CH_3OH}} = 16{,}3 \text{ (cal/mol · grad), iar}$$

$$\Sigma D_{m_i} c_{p_i} = D_{M_{A0}} [(1 - 0{,}0077) \cdot 7{,}51 + (2{,}34 - 2 \cdot 0{,}0077) \cdot 7{,}1 + 0{,}071 \cdot 11{,}65 + (0{,}001 + 0{,}0077) \cdot 16{,}3] = D_{M_{A0}} \cdot 24{,}95$$

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR FIZICE

ρ, kg/m³	μ, cP	λ_f, kcal/m·h·grd	Re_p	α_p kcal/m²·h·grd	λ_s kcal/m·h·grd
13,80	0,0208	0,1075	1230	1430	0,5

Se consideră ΔH_R practic constant şi atunci:

$$T_3 = T_2 + \frac{23750}{24,95} \cdot 0,0041 = 580,4 + 3,9 = 584,3 \text{ K}$$

În tabelul 4 sînt prezentate în continuare rezultatele calculului efectuat pentru straturile adiabate.

b. *Calculul stratului neadiabat*

Pentru stratul neadiabat se propune, de asemenea un model unidimensional [ecuaţiile (14)—(17), tabelul 1] frecvent utilizat în proiectarea unor asemenea reactoare. O primă etapă în efectuarea calculului o constituie determinarea coeficientului global de transfer termic, care se poate evalua cu ajutorul relaţiei [10, 11]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_p} + \frac{R_p}{4\lambda_r} \qquad (33)$$

Pentru coeficientul parţial de transfer termic la perete în ţeava de catalizator, o relaţie foarte simplă, propusă de Beek [15, 16], este:

$$\alpha_p = 0,25 \frac{\lambda_f}{d_p} \cdot Re_p^{0,77} \text{ (34), unde } Re_p = \frac{v_f \cdot d_p \cdot \rho}{\mu} \qquad (35)$$

Deoarece valorile constantelor fizice din ecuaţiile (34)—(35) depind de compoziţie şi de temperatură, pentru evaluarea lui α_p se propune o conversie medie în stratul neadiabat şi, de asemenea, o temperatură medie. În cazul de faţă, orientativ, după rezultatele obţinute în straturile abiabate se consideră $x_A = 0,15$ şi $T = 300°C$. Cu aceste condiţii rezultă pentru constantele fizice, Re_p şi α_p, valorile prezentate în tabelul 3. Medierile pentru compoziţie au fost făcute după relaţiile indicate în [23].

Viteza gazelor în ţeava de reacţie este:

$$v_f = \frac{D_v \cdot 4}{n\pi d^2} = \frac{D_{M_T} \cdot RT}{p} \cdot \frac{4}{n\pi d^2} = \frac{280(3,412 - 0,28)}{60} \cdot$$

$$\cdot \frac{0,082 \cdot 573 \cdot 4}{1340 \cdot \pi \cdot 2,1^2 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1}{3600} = 0,41 \text{ m/s}$$

Tabelul 4

REZULTATE DE CALCUL

	Z (m)	x_A	T°, C	v_R, kmol/m³·h
Strat I adiabat	0,00	0	300	32,27
	0,05	0,0077	307,4	17,47
	0,10	0,0118	311,4	14,98
	0,50	0,0390	331,5	5,52
	1,20	0,0550	346	0,20
Strat II adiabat	0,00	0,0550	300	8,05
	0,25	0,0645	309,3	6,90
	0,75	0,0808	325,1	3,95
	2,00	0,1150	342	0,25
Strat III neadiabat	0,00	0,1150	300	4,95
	0,25	0,1206	304,2	4,75
	2,50	0,186	292,5	1,20
	3,00	0,2056	284	0,50

Conductivitatea termică efectivă se poate aprecia cu ajutorul relaţiei [16]:

$$\lambda_r = \lambda_f + \frac{1}{\frac{2,67}{\alpha_p \cdot d_p} + \frac{1,17}{\lambda_s}} = 0,535 \text{ kcal/m h grd} \quad (36)$$

Atunci:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{1430} + \frac{1,05 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 0,535} = 0,00562; \quad K = 178 \text{ kcal/m}^2\text{h grd}$$

Calculul stratului neadiabat decurge asemănător celor neadiabate, dar utilizînd ecuaţiile (14)—(16). Se alege acum un pas de calcul ceva mai mare (de exemplu $\Delta Z = 0,25$ m), întrucît variaţia funcţiilor, x, T, v_R este mai lentă. Cu condiţiile de la începutul stratului, calculul demarează astfel:

$$v_{R,1} = 0,148 \cdot 60 \cdot \frac{2,11}{3,182} \cdot \left(\frac{1 - 0,115}{0,001 + 0,115} \right)^{0,25} -$$

$$- 8,05 \left(\frac{0,001 + 0,115}{1 - 0,115} \right)^{0,25} = 4,95 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$x_{A,2} = x_{A,1} + 4,95 \cdot \frac{1,325 \cdot 0,25}{280} = 0,115 + 0,0056 = 0,1206$$

La începutul stratului $T_1 = T_{r,1} = 300°C$ şi atunci pentru o utilizare mai corectă a ecuaţiilor (15)—(16) se lucrează cu valori medii ale temperaturilor în pasul de calcul:

$$\frac{\Delta T}{\Delta Z} = \frac{T_2 - T_1}{\Delta Z} = \frac{\Delta H_R \cdot D_{M_{A0}}}{\Sigma D_{M_i} c_{P_i}} \cdot \frac{\Delta x_A}{\Delta Z} -$$

$$- \frac{K\pi nd}{\Sigma D_{M_i} c_{p_i}} \left(\frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_{r,1} + T_{r,2}}{2} \right)$$

$$\frac{\Delta T_r}{\Delta Z} = \frac{T_{r,1} - T_{r,2}}{\Delta Z} = \frac{K\pi nd}{G c_{p_m}} \left(\frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_{r,1} + T_{r,2}}{2} \right)$$

Se obţine un sistem de ecuaţii algebrice, care soluţionat dă valorile T_2, respectiv $T_{r,2}$. Cu datele prezentate anterior, s-au obţinut pentru primul pas valorile: $T_2 = 304,2$, $T_{r2} = 298,7°C$. Mai departe, calculul se face la fel pînă cînd se obţin valori convenabile pentru conversia şi lungimea ţevii de reacţie. Cîteva rezultate sînt prezentate în tabelul 4.

Notaţii

a — $1/Pe_{mr}$
a^1 — $1/Pe_{hr}$
b^2 — factor, $d_p M/G \cdot y_{A0}$
b^1_2 — factor, $d_p \rho_c (-\Delta H_R)/G \cdot c_{p_m}$
B_i — criteriul Biot, $\alpha_p \cdot R_p/\lambda_r$
c_{p_i} — călduri specifice molare
c_{p_m} — călduri specifice masice
C — concentraţie molară
d — diametrul ţevii de reacţie
d_p — diametrul granulei de catalizator
D — diametrul reactorului
D_{ke} — coeficient de difuzie efectivă catalizator
D_{M_i} — debite molare
D_r, D_z — coeficienţi de difuziune radial şi axial
D_v — debite volumetrice
G — debit masic raportat la suprafaţa reactorului
ΔH_R — căldura de reacţie
k — constanta de viteză
k_g — coeficient parţial de transfer de masă fluid — granulă
K — coeficient total de transfer termic
K_p — constanta de echilibru
l — înălţimea stratului de catalizator
m_i — raport molar specie chimică i/CO
M — masa moleculară a amestecului de reacţie

n — numărul de ţevi; ordinul de reacţie
p_i — presiuni parţiale
p — presiunea totală
Pe_{mr} — criteriul Péclet pentru transferul de masă, vd_p/D_r
Pe_{hr} — criteriul Péclet pentru transferul de masă, $v\rho\, c_{p_m} d_p/\lambda_r$
r — coordonată radială adimensională, R/d_p
R — constanta gazelor; coordonată radială
Re_p — criteriul Reynolds $vd_p\rho/\mu$
s_v — suprafaţa specifică a granulei, m^2/m^3
S — suprafaţa reactorului
T — temperatură
v, v_f — viteza fluidelor în reactor, fictivă
v_p — viteza procesului
v_R — viteza reacţiei, kmol/kg cat. h sau $kmol/m^3$. h
x, x_A — conversie
y_i — fracţii molare
z — coordonată axială adimensională, Z/d_p
Z — coordonată axială
ΔZ — pas axial de calcul
α — raportul $\alpha_p \cdot d_p/\lambda_r$
α_f — coeficient parţial de transfer termic fluid-granulă
α_p — coeficient parţial de transfer termic la perete în stratul catalitic
ε_k — fracţia de goluri a granulei de catalizator
ε_r — fracţia de goluri a reactorului
η — factorul de eficacitate
φ — modulul lui Thiele
λ_f — conductivitatea termică a fluidelor
λ_s — conductivitatea termică a catalizatorului
λ_r, λ_z — conductivitatea termică efectivă în direcţia radială, respectiv axială
μ — viscozitatea fluidului
ρ — densitatea fluidului
ρ_c — densitatea catalizatorului
θ — timp

Indici

i — referitor la specia chimică i
j — referitor la pasul de calcul j
k — referitor la reacţia chimică k, sau la granula de catalizator
ks — valori la suprafaţa granulei de catalizator
f — referitor la fluid
o — condiţii de intrare
p — referitor la peretele reactorului

Bibliografie

1. Levensipel O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică Bucureşti, 1963.
2. Mihail, R., Reactoare chimice, *2*, Litogr. Inst. politehnic, Bucureşti, 1971.
3. Hansen, K. W., Chem. Eng. Sci., *26*, 1971, p. 1555.
4. Ioffe, I. I. şi Pismen, I. M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
5. Mc. Greavy, C. şi Cresswell, D. L. Canad. J. Chem. Eng. *47*, 1969, p. 583.
6. Weisz, P. B. şi Hicks, J. S., Chem. Eng. Sci., *17*, 1962, pl 265.
7. Froment G. F., Analysis and Design of Fixed Bed Catalytic Reactors, Adv. in Chemistry Series, nr. 109, 1972.
8. Feik, J. şi Quon, D. Canad J. Chem. Eng., *48*, 1970, p. 205.
9. Eigenberger, J., Chem. Eng. Sci., *27*, 1972, p. 1909.
10. Paris, J. R. şi Stevens, W. F. Canad. J. Chem. Eng., *48*, 1970 p. 100.
11. Mihail R. şi Iordache C., St. cerc. chim., *20*, 1972, p. 1337.
12. Bratu, Em. Operaţii şi utilaje în industria chimică, *1*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
13. Finlayson, B. A., Chem. Eng. Sci, *26*, 1971, p. 1081.
14. De Wasch, A. P. şi Froment, G. F. Chem. Eng. Sci., *27*, 1972, p. 567.
15. Hlavacek, V. şi Hofmann, H. Chem. Eng. Sci., *25*, 1970, p. 173, 187.
16. Villadsen, J. V., Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems, Institute for Kemiteknik Numerisk Institut, Danmarks Tehnske Hojskole, 1970
17. Jenson, G. şi Jeffreys, M. Matematical Methods in Chemical Engineering, Mc., Graw Hill Book Cs., London, 1963.
18. Iordache, C., Paul, R. şi Mihail, R. Rev. Chim. (Bucureşti) *26*, nr. 12, 1975, p. 1 024.
19. Mihail, R. şi Iordache, C. Chem. Eng. Sci., *31*, 1976, p. 83.
20. Collina, A. Buzzi-Ferraris, G. şi Dente, M. Chim. Ind., *103*, 1970, p. 1 751.
21. Atroscenko, V. I. şi Zasorin, A. M., Kurs tehnologii sbiazannovo azota, Izdatelistvo Himia, Moscova, 1968.
22. Iordache, C., Smigelschi, O. şi Mihail, R. Rev. Chim. (Bucureşti) *25*, nr. 6, 1974, p. 430.
23. * * * Manualul inginerului chimist, 2, Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.

C. IORDACHE
Institutul politehnic Bucureşti
Facultatea de inginerie chimică
Catedra de inginerie chimică

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU STABILIZAREA POLIETILENOXIDULUI

BREVET R.S.R. NR. 58583

Se descrie un procedeu pentru stabilizarea polietilenoxidului obţinut prin polimerizarea oxidului de etilenă în sistem omogen sau eterogen, caracterizat prin aceea că, în scopul asigurării unei stabilităţi termooxidante îmbunătăţite, efectuează polimerizarea în prezenţă de agenţi antioxidanţi din clasa fenolilor substituiţi sau a amidelor substituite, de exemplu: 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-alfametilciclohexil-5,5'-dimetildifenilmetan; di-betanaftil- *p*-fenilendiamină; 4,4-tio-*bis*-*terţ*-butil-*m*-crezol etc.

Avantajele procedeului constau în faptul că se obţine un polietilenoxid înalt molecular, stabilizat la acţiunea agenţilor atmosferici şi termici, direct din procedeul de reacţie; se elimină necesitatea utilizării camerelor de detentă prevăzute cu gaz inert pentru descărcarea polietilenoxidului înalt molecular; la randamente de 98,7—98,8% se obţin viscozităţi specifice reduse, superioare celor determinate la produşii obţinuţi fără antioxidanţi (exemplu 5,578 faţă de 1,028 etc.).

Dosar nr. 67.722; 67.723
Data înregistrării: 20.07.1971
Data publicării: 05.06.1975
Int. Cl.: C 08 F 3/04
Cl.: 39 c, 25/01

Autori:
Chim. Doru Mihăiţă
Ing. Victoria Dimonie
Ing. Dan Donescu
Ing. Mariana Munteanu
Chim. Ioana Brînzei

Titular:
Combinatul petrochimic — Brazi.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte economice ale industriei chimice vest-europene

Ultimul trimestru al anului 1975 a constituit pentru industria chimică din țările vest-europene o etapă de cotitură, în sensul începutului unei noi perioade de redresare financiară. Aceasta a fost precedată de o perioadă destul de lungă, în care fenomenul de stagnare a consumului i-a împins pe producători la o reducere a prețurilor sub nivelul acoperirii costurilor de fabricație și al asigurării unei cote de amortizare. În aceste condiții, marile societăți industriale au început să pună sub semnul întrebării rațiunea de a investi în industria chimică, și respectiv de a crea noi capacități de producție. De aceea, afirmația făcută în cercurile de specialiști din vestul Europei că niciodată industria chimică a acestor țări nu a fost confruntată cu prețurile de livrare a produselor ca în anul 1975 apare pe deplin justificată.

În cele ce urmează se prezintă în mod succint filmul evoluției industriei chimice vest-europene în ultimii trei ani, ca urmare a fluctuației prețurilor produselor chimice și a tendințelor de perspectivă.

Scăderea brutală a prețurilor de livrare a produselor chimice în primul semestru al anului 1975 pe piața vest-europeană și creșterea continuă a costurilor în aceeași perioadă au generat sistarea multor proiecte de investiții, datorită lipsei eficienței economice a noilor instalații. Acest fenomen a mai apărut și cu cîțiva ani în urmă dar nu la dimensiunile la care a apărut în anul 1975. Au fost cazuri, și nu puține, în cursul anului trecut, în care în Europa de vest, unele întreprinderi au fost silite să oprească producția, cu tot ansamblul de fenomene sociale pe care această acțiune le antrenează, decît să fie menținute în funcțiune.

O primă întrebare ce se poate pune, și care de altfel a și fost pusă, și nu de puține ori, este de ce au permis producătorii o scădere atît de mare a prețurilor produselor chimice și de ce nu au fost luate în timp util inițiative pentru stabilizarea acestora la o limită care să asigure un beneficiu minim. Aceasta, cu atît mai mult cu cît scăderea brutală a prețurilor produselor chimice de la mijlocul anului 1975 s-a reflectat extrem de puțin, iar în unele cazuri practic de loc, în prețurile produselor de larg consum care ajung la marele public consumator.

Un prim răspuns la această întrebare îl constituie situația disperată din punct de vedere economic a unor întreprinderi chimice vest-europene care au vrut să reziste concurenței nord-americane și să-și păstreze clienții tradiționali. Trebuie subliniat faptul că această concurență s-a manifestat anul trecut mai acut decît oricînd altădată ca urmare a unui important exces de capacitate în industria chimică din S.U.A., atît datorită stagnării parțiale a cererilor de produse chimice din această țară și punerii în funcțiune de capacități suplimentare de producție în anul 1975, cît și datorită devalorizării dolarului pe piața vest-europeană, acest ultim fenomen creînd condiții de mare concurență între produsele indigene și produsele importate din S.U.A.

Deși consumul de produse chimice nu s-a mărit sensibil în ultimul trimestru al anului 1975, prețurile au început să crească și se așteaptă ca aceasta să continue pînă la mijlocul anului 1976, cînd se vor stabiliza.

Dintr-un sondaj efectuat de revista engleză European Chemical News rezultă că nu toate întreprinderile chimice din vestul Europei au avut în sectorul de vînzări al compartimentului comercial personal pregătit, care să cunoască la orice tranzacție relația dintre prețurile de livrare, costurile și valoarea investiției. Impresia revistei sus-menționate este că lipsa de urmărire organizată sistematic a costurilor pe produse a dus la mari pierderi în unele tranzacții comerciale, ale căror rezultate financiare a generat o adevărată stare de alarmă în analiza activității economice a multor întreprinderi.

Din analizele făcute de către întreprinderi la sfîrșitul trimestrului al III-lea al anului 1975 a rezultat că pentru a se obține o durată rațională de recuperare a investițiilor, la majoritatea produselor chimice, prețurile de livrare trebuie majorate cu 30—50%. Creșteri de prețuri de acest nivel devin necesare pentru asigurarea unei eficiențe economice minime a uzinelor existente. Pentru noi investiții, ale căror costuri au sporit simțitor în ultimii doi ani, nivelul de creștere a prețurilor de livrare a produselor chimice majorat ca mai sus nu este satisfăcător. Or, investiții nu se fac decît în cazul în care prețurile de livrare a produselor rezultate asigură acoperirea costurilor, o durată acceptabilă de amortizare a valorii de investiție și un beneficiu satisfăcător. Datorită creșterii continue a valorii de investiție, și ca urmare și a investiției specifice, costul unor produse similare revine mai mare în cazul instalațiilor noi, în comparație cu cel realizat într-o instalație existentă, situație ce frînează în mare măsură dezvoltarea industriei chimice din țările vest-europene.

În perioada iulie 1974 — iulie 1975 scăderile cele mai importante de prețuri pe piața vest-europeană s-au remarcat la fenol (între 35 și 40%), la benzen (circa 30%), la butadienă (circa 25%), la stiren (circa 45%) și la polistiren (între 25 și 30%). Prețul fibrelor sintetice a scăzut cu 40% față de nivelul maxim atins în 1974. Față de același nivel, prețul ortoxilenului a scăzut cu 40%, cel al anhidridei ftalice cu 50% și cel al etilenglicolului cu 40%.

Ca urmare a acestor scăderi, producătorii au trecut în trimestrul al patrulea al anului 1975 la creșteri de prețuri care să permită atingerea nivelului de prețuri din primul trimestru al anului 1975, urmînd ca în primul semestru al anului 1976 noi creșteri de prețuri să aducă nivelul acestora la cel atins la mijlocul anului 1974.

Hotărîrea producătorilor de produse chimice de a realiza creșterea prețurilor în mai multe etape mai mici decît într-una singură, dar mare, reflectă și actualul dezechilibru dintre cererile consumatorilor și capacitățile de producție disponibile pentru a le satisface.

În ultimele douăsprezece luni s-au înregistrat creșteri importante de prețuri la utilajele tehnologice destinate investițiilor, iar costul manoperei a crescut în medie în țările vest-europene cu 20%. În comparație cu anul 1972, investiția specifică a crescut în medie pînă în anul 1975 cu aproximativ 50 %, după cum urmează: 12% în decursul celor 12 luni ale anului 1973, 16—18% în cursul anului 1974 și 10—15% (în funcție de țară) în primul semestru al anului 1975, estimîndu-se că această creștere va fi dublată pînă la sfîrșitul anului. Pentru anul 1976 și următorii, creșterea prețurilor pentru investiții se apreciază că nu va depăși 10% anual. Toate aceste fenomene au schimbat și optica în ceea ce privește durata de amortizare a investiției. Astfel, în timp ce în urmă cu 7—8 ani o cotă anuală de amortizare a investiției de sub 20% era cu totul acceptabilă, în prezent, întrucît rata de inflație este atît de mare, cota anuală de amortizare a crescut la peste 30%.

Din analiza făcută de revista European Chemical News în luna octombrie 1975 în legătură cu prețurile materiilor prime necesare industriei chimice în țările vest-europene, a rezultat, de exemplu în legătură cu prețul țițeiului, existența unei mari disproporții între prețurile cu care marile companii achiziționează țițeiul. Baza de calcul al prețului țițeiului variază considerabil de la un producător la altul. Unii producători iau ca bază prețul de vîrf al țițeiului în portul Rotterdam, în timp ce alții, prețul loco producător. Criteriile de stabilire a prețului unui anumit țiței, ca urmare a clauzelor adiționale stabilite, nu sînt nici ele unitare, așa încît prețul efectiv diferă de la o tranzacție la alta. Prețurile de vîrf în condițiile de livrare fob Rotterdam, luînd prețul anului 1972 = 100, au atins indicele 675 în ianuarie 1974, pentru a scădea la 445 în august 1974 și la 420 în decembrie

1974. În iulie 1975 indicele de preț al țițeiului pe aceeași bază a fost de 520, cu tendințe de creștere spre sfîrșitul anului.

Prețurile de contractare au suferit fluctuații în comparație cu cele indicate. Astfel, dacă prețul este exprimat în dolari, în luna iulie 1975 nivelul de preț al tonei de țiței a fost cu 10% mai mic decît în ianuarie 1974. Dacă prețul a fost exprimat în mărci vest-germane, scăderea acestuia în același interval a fost de 15%.

În cursul anului 1974, cele mai multe tranzacții s-au încheiat la un preț care nu depășea cu 5—10% nivelul de preț atins la începutul anului 1974. Modificările de prețuri de contract în anul 1975, față de anul 1974, sînt de același ordin de mărime ca și cele din cursul anului 1974 situație în care, la sfîrșitul anului 1975, prețul țițeiului, comparat cu cel din 1972, a fost diferențiat de la o țară la alta, și, în cadrul acestora, de la o companie la alta. Pe medie, se poate afirma că dacă se ia prețul țițeiului din ianuarie 1974 = 100, el a evoluat la 109 în iulie 1974, la 98 în ianuarie 1975 și la 91 în iulie 1975, pentru a depăși în decembrie 1975 nivelul atins în ianuarie 1974.

În ceea ce privește prețul combustibilului lichid (păcura), aceasta are o importanță majoră pentru industria chimică, care este o mare consumatoare de energie. Prețul combustibilului lichid folosind prețul mediu al anului 1972 = 100 a avut următoarea dinamică: ianuarie 1974 = 450, iulie 1974 = 300, ianuarie 1975 = 370, iulie 1975 = 300, marcînd din nou creșteri spre sfîrșitul anului 1975.

În ceea ce privește prețurile produselor petrochimice pe piața vest-europeană, situația se prezintă în modul următor:

— Majoritatea companiilor producătoare continuă să-și desfacă produsele în cadrul unor contracte de lungă durată încheiate în perioada 1970—1972, care includ o serie de clauze de modificare a prețurilor, pe care însă practica le-a considerat a fi nesatisfăcătoare.

— Una dintre cele mai serioase probleme în industria de prelucrare a țițeiului constă în stabilirea unei corelații între prețul benzinei și al motorinei, pe de o parte, și al țițeiului pe de altă parte. Or, prelucrarea țițeiului este atît de complexă, încît nu există o legătură simplă și directă care să permită modificări de prețuri la olefine, într-un nou contract, în funcție de eventuale modificări ale prețului țițeiului, fără să se țină seama de prețurile la care se pot valorifica fracțiunile folosite drept combustibili sau lubrifianți.

Acești factori duc în mod inerent la fluctuații de prețuri de la o țară la alta și de la o perioadă la alta.

O altă problemă care a creat complicații și mai mari în urmărirea prețului produselor chimice de-a lungul ultimilor trei ani, este aceea a monedei în care acestea sînt exprimate ca urmare a modificării continue a parității acestora. De exemplu în tabelul 1 se indică evoluția partităților dintre lira sterlină, dolar și marca vest-germană, în perioada 1972—1975:

Tabelul 1

	1972	ian. 1974	iul. 1974	ian. 1975	iulie 1975
Marcă/dolar	3,22	2,64	2,54	2,3	2,4
Marcă/liră	8,4	6,2	6,0	5,6	5,2
Dolar/liră	2,6	2,3	2,4	2,4	2,2

În ceea ce privește prețul etilenei, acesta variază de la o țară la alta și de la o perioadă la alta, în funcție de o multitudine de factori ceea ce duce la o mare dispersie de prețuri.

O mare parte din etilena produsă de companiile vest-europene este utilizată în interiorul acestora, așa încît valoarea cu care aceasta este transferată de la o instalație la alta diferă mult de prețurile de contract cu consumatorii din afara companiei. Chiar și aceștia din urmă preiau etilena pe baza unor contracte de lungă durată, așa încît și în aceste condiții prețul diferă de la un contract la altul în funcție de data cînd a fost făcut contractul și de clauzele de majorare prevăzute. Modificările de parități complică și mai mult stabilirea evoluției prețurilor etilenei pe piața vest-europeană, așa încît, pe baza datelor culese, revista European Chemical News a determinat-o în două variante. În ipoteza exprimării prețurilor etilenei în dolari/t, luînd prețul mediu al anului 1972 = 100, acesta a crescut la 280—345 în ianuarie 1974, la 310—340 în iulie 1974, la 290—350 în ianuarie 1975 și la 290—340 în iulie 1975. În ipoteza exprimării prețului etilenei în mărci vest-germane, luînd prețul mediu al anului 1972 = 100, acesta a crescut la 200—255 în ianuarie 1974, la 220—245 în iulie 1974, la 190—230 în ianuarie 1975 și la 180—210 în iulie 1975.

În comparație cu luna ianuarie 1974 prețurile de contract au scăzut cu 5—10%, cînd sînt exprimate în dolari, și cu 15—20%, cînd sînt exprimate în mărci vest-germane. Aceste scăderi reflectă scăderea prețului de contract al benzinei de piroliză, în aceeași perioadă, cu 15—20%. Producătorii de etilenă sînt din nou puși în fața unei tendințe de creștere a prețului benzinei de piroliză, așa încît fac demersuri pentru creșterea prețurilor de livrare a olefinelor.

Factorul cel mai alarmant pentru producătorii de olefine îl constituie scumpirea instalațiilor de piroliză. După un studiu efectuat de compania British Petroleum, o instalație de piroliză estimată la 100 mil. lire în luna mai 1974 a atins 135 mil. lire în septembrie 1975, adică după 18 luni. Acest element va duce la o scumpire masivă a olefinelor, dacă vor fi mereu noi dezvoltări de capacități de producție.

În ceea ce privește prețul propilenei, în ultimii doi ani acesta a depins în mare măsură de posibilitățile de desfacere a acesteia. În perioada iulie 1974 — iulie 1975 prețurile propilenei au scăzut în medie cu 5—10%, iar în trimestrul al IV-lea 1975 prețul a crescut în medie cu 10%. Luînd ca bază prețul mediu al propilenei din anul 1972 = 100, dinamica prețului, exprimat în mărci vest-germane, a fost următoarea: ianuarie 1974 = 250, iulie 1974 = 325, ianuarie 1975 = 310 și iulie 1975 = 295.

Prețul benzenului a scăzut la mijlocul anului 1975 cu peste 30%, față de cel din iulie 1974, datorită în mare măsură exportului de benzen din S.U.A. Pentru amortizarea unor noi instalații, prețul benzenului trebuie să crească în țările vest-europene cu peste 50% față de nivelul atins în iulie 1975. În mărci vest-germane, luînd ca bază prețul mediu al anului 1972 = 100, dinamica prețului a fost următoarea: ianuarie 1974 = 350—380; iulie 1974 = 435—470; ianuarie 1975 = 370—400 și iulie 1975 = 310—335. Dacă prețurile se exprimă în dolari, indicii de creștere sînt mai mici.

În ceea ce privește paraxilenul, acesta a suferit pe piața vest-europeană aceeași concurență din partea producătorilor nord-americani ca și benzenul. De aceea, prețul paraxilenului a scăzut în 1975 cu peste 30% față de anul 1974. Ca urmare a reducerii ofertelor nord-americane din ultimul trimestru al anului 1975, prețul paraxilenului a crescut în această perioadă în medie cu 20%, în mărci vest-germane, și respectiv cu 10%, în dolari. Pentru dezvoltarea producției de paraxilen prin izomerizarea celorlalți izomeri în noi instalații și asigurarea amortizării acestora, prețul paraxilenului trebuie majorat cu 60%. Această creștere va influența sensibil prețul fibrelor poliesterice, al căror volum de producție va fi determinat de cererile consumatorilor. Luînd ca bază în dolari prețul mediu al anului 1972 = 100, dinamica prețului paraxilenului pe piața vest-europeană a fost următoarea: ianuarie 1974 = 160, iulie 1974 = 375, ianuarie 1975 = 350 și iulie 1975 = 260.

În ceea ce privește ortoxilenul, prețul acestuia, ca de altfel și desfacerea lui, este legat strîns de cel al producției de anhidridă ftalică. Exportul masiv de anhidridă ftalică din S.U.A. a determinat scăderea prețului la ortoxilen între primul trimestru al anului 1974 și al doilea trimestru al anului 1975 cu aproximativ 40%. Creșteri minime au apărut în trimestrul II/1975 și circa 15% în trimestrul IV/1975. Luînd ca bază, în mărci vest-germane, prețul ortoxilenului din anul 1972 = 100 evoluția a fost următoarea: ianuarie 1974 = 405, iulie 1974 = 425, ianuarie 1975 = 290 și iulie 1975 = 250.

În ceea ce privește butadiena, prețurile de contract au prezentat fluctuații mult mai mici decît pentru celelalte olefine, situație în care, în mijlocul anului 1975, ele au fost cu puțin peste de două ori mai mari decît în anul 1972. Cererea redusă de cauciuc sintetic, care se apreciază a mai dura încă o perioadă, a determinat în mare măsură scăderea cu 25% a prețului în perioada iulie 1974 — iulie 1975. Exprimată în dolari și luînd ca bază prețul mediu al anului 1972, dinamica prețului butadienei a fost următoarea: ianuarie 1974 = 260, iulie 1974 = 290, ianuarie 1975 = 255 și iulie 1975 = 215.
Fenolul a înregistrat o scădere a prețului în perioada iulie 1974 — iulie 1974 de circa 40%. Subprodusul care rezultă în paralel din fabricație, acetona, a marcat o scădere mai mică în aceeași perioadă, și anume de numai 20—25%. Producătorii de fenol și acetonă susțin că pentru a se realiza noi investiții care să poată fi amortizate, prețul fenolului trebuie să crească cu 55%, iar al acetonei cu 15—20%.
Luînd ca bază prețul fenolului din anul 1972, exprimat în dolari, dinamica prețului a fost următoarea: ianuarie 1974 = 395—465, iulie 1974 = 465—475, ianuarie 1975 = 310—365 și iulie 1975 = 250—295.
În cazul acetonei, luînd ca bază prețul mediu al acesteia în anul 1972, prețul a evoluat astfel: ianuarie 1974 = 290, iulie 1974 = 420, ianuarie 1975 = 320—370 și iulie 1975 =320.
Anhidrida ftalică se găsește într-o situație mai deosebită în comparație cu celelalte produse intermediare ale industriei petrochimice, în sensul că ea este realizată într-un număr foarte mare de instalații, cu tehnologii și capacități diferite, așa încît prețul a fost reglat mai mult în funcție de posibilitățile de desfacere, decît de costuri. Luînd ca bază prețul mediu în dolari al anhidridei ftalice din anul 1972 = 100, dinamica a fost următoarea: ianuarie 1974 = 420, iulie 1974 = 370, ianuarie 1975 = 210, iulie 1975 = 210. În trimestrul IV/1975 s-a remarcat o creștere cu 15%, dar dacă prețul ortoxilenului va spori, această creștere va spori în 1976.
În ceea ce privește oxoalcoolii, datorită excedentului de capacități din țările vest-europene, prețul acestora, și în principal al 2-etilhexanolului, a scăzut cu 18% din iulie 1974 pînă în iulie 1975, iar în trimestrul IV al anului 1975 a crescut cu 15%. Dacă se pune problema unor noi investiții în oxosinteză, pentru ca acestea să poată fi amortizate, prețurile trebuie majorate cu 50%.
Prețurile plastifianților au oscilat în funcție de cele ale anhidridei ftalice și ale oxoalcoolilor, atingînd, după un maxim în iulie 1974, un indice de 192 în iulie 1975, considerînd anul 1972 = 100. În trimestrul IV prețurile dietilftalatului și ale celorlalți plastifianți au crescut în medie cu 15%.
Prețul stirenului a urmat în ultimul an același declin ca și prețul benzenului. În luna iulie 1975, nivelul prețului a fost dublul celui din 1972 și cu 45% mai mic decît prețul maxim atins în luna iulie 1974. Pentru trimestrul IV 1975 creșterea prețului a fost estimată între 20 și 25%.
În ceea ce privește etilenglicolul, prețul acestuia a scăzut în iulie 1975, în raport cu aceeași lună a anului anterior, cu 40%, în mare măsură datorită exportului masiv efectuat de Statele Unite și stagnării consumului de fibre poliesterice. În cazul etilenoxidului scăderile de prețuri au fost ceva mai mici, așa cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

	1972	ianuarie 1974	iulie 1974	ianuarie 1975	iulie 1975
Etilenoxid	100	110	250	250	225
Etilenglicol	100	175	330	300	200

Prețurile dimetiltereftalatului și ale acidului tereftalic au scăzut în medie cu 15—20% între iulie 1974 și iulie 1975. În trimestrul IV 1975 s-a manifestat o ușoară tendință de creștere, care însă nu acoperă amortizarea instalațiilor și nici creșterea prețului paraxilenului.
Experții afirmă că pentru a se asigura amortizarea acestor noi capacități de producție, în ipoteza menținerii constante a prețului paraxilenului, creșterea prețului dimetiltereftalatului și al acidului tereftalic trebuie să fie de minimum 60%.
Evoluția prețului celor două produse în perioada 1974—1975, luînd ca bază prețul din anul 1974=100, a fost următoarea: iulie 1974 = 140 — 150; ianuarie 1975 = 120 — 130; iulie 1975 = 110 — 210.
Scăderea prețului percloretilenei cu 25 — 30% între lunile decembrie 1974 și iulie 1975 ilustrează scăderea prețurilor produselor clorurate în această perioadă, în care prețul energiei electrice necesare obținerii clorului a crescut. Pînă la sfîrșitul anului trecut s-a realizat o nouă creștere de 10—20%. Luînd ca bază prețul percloretilenei din luna ianuarie 1974 = 100, în iulie 1974 = 120, în ianuarie 1975 = 110 și în iulie 1975 = 85.
În ceea ce privește polieterii poliolici, dinamica prețurilor, în comparație cu anul 1972 = 100, a fost următoarea: ianuarie 1974 = 110, iulie 1974 = 165, ianuarie 1975 = 155 și iulie 1975 = 120. În trimestrul IV/1975, prețul polieterilor poliolici a crescut cu 15—20%.
Prețurile materialelor plastice au suferit de asemenea scăderi importante în perioada iulie 1974 — iulie 1975. Cele mai mici reduceri le-a suferit policlorura de vinil (15%), urmată de polietilena de înaltă densitate și polipropilenă (20%). Prețul polistirenului a scăzut în aceeași perioadă cu 25—30%, iar cel al polietilenei de joasă densitate cu 35—40%. În ultimul trimestru al anului 1975 s-au remarcat următoarele creșteri de prețuri pe piața vest-europeană: pentru polistiren și polietilenă de joasă densitate creșterea prețurilor a fost de 15—20%, iar pentru polipropilenă de 10—15%.
Aceste prețuri, însă, nu pot amortiza eventualele noi instalații. În comparație cu nivelul de prețuri atins în anul 1972, prețurile polipropilenei și ale polietilenei de joasă densitate au crescut cu numai 15%. În ipoteza unor instalații noi care trebuie amortizate, prețul de livrare al polietilenei de joasă densitate trebuie practic să se dubleze, iar cel al polipropilenei trebuie să crească cu 25—40%. Luînd ca bază anul 1972 = 100, evoluția prețurilor polimerilor este redată în tabelul 3.

Tabelul 3

Polimerul	ianuarie 1974	iulie 1974	ianuarie 1975	iulie 1975
Polietilenă de joasă densitate	130—160	185—210	165—185	115—125
Polietilenă de înaltă densitate	170	185	160	150
Polistiren	135—150	190—250	165—185	115—125
Polipropilenă	140	150	130	115
PVC	135	170	155	145

Prețurile fibrelor sintetice au suferit în ultimii doi ani fluctuații și mai deosebite decît cele ale materialelor plastice. În comparație cu nivelul prețurilor de la sfîrșitul anului 1971, prețul fibrelor poliamidice a fost în anul 1975 cu numai 5—10% mai mare, iar al fibrelor poliesterice și acrilice cu numai 25% mai mare. În ipoteza unor prețuri constante ale materiilor prime, prețul fibrelor poliesterice ar fi trebuit dublate pentru a asigura amortizarea instalațiilor noi, iar prețul fibrelor poliamidice ar fi trebuit majorate cu 50%.
Luînd ca nivel de prețuri luna ianuarie 1974 = 100 evoluția prețurilor fibrelor sintetice este cea redată în tabelul 4.

Tabelul 4

	iulie 1974	ianuarie 1975	iulie-august 1975
Fire poliamidice	135	115—120	80—95
Fire poliesterice	100	78	60—70
Fibre poliesterice	125	100	90—95
Fibre polimetilacrilice	130	105	90—95

În sfîrșit, o ultimă grupă importantă de produse ale industriei la care prețurile au suferit fluctuații necorelate cu costurile este cea a cauciucurilor sintetice. Luînd ca bază luna ianuarie 1973, evolutia prețurilor și a costurilor la cauciucul butadien-stirenic este cea redată în tabelul 5.

Tabelul 5

	ianuarie 1973	iulie 1973	ianuarie 1974	iulie 1974	ianuarie 1975	iulie 1975
Prețuri	100	116	140	167	178	175
Costuri	100	108	173	222	228	233

Ținînd seama de ușoara tendință de creștere a consumului de cauciuc în industria de automobile și de tendința de creștere a prețului stirenului și al butadienei, se apreciază că prețul cauciucului sintetic va prezenta o slabă tendință de creștere.

Din datele prezentate se desprinde concluzia că în anul 1976 prețurile produselor chimice vor prezenta o tendință de creștere care să permită producătorilor să asigure amortizarea instalațiilor existente. În măsura în care cererile de produse chimice vor crește, și capacitățile existente vor fi folosite din plin, fără să acopere cererile de consum, va apărea necesitatea unor noi instalații, ale căror costuri sînt mult mai mari decît cele realizate cu cîțiva ani în urmă. Asigurarea amortizării noilor instalații va aduce cu sine o creștere a costurilor produselor chimice, așa încît pe măsură ce actuala producție vest-europeană de produse chimice se va dezvolta peste limitele capacităților actuale ale producției, prețurile de livrare ale produselor chimice vor cunoaște noi creșteri, chiar în ipoteza menținerii constante a prețurilor materiilor prime, ale energiei și ale manoperei.

Aspecte tehnico-economice privind fabricarea ureei

Așa cum s-a mai arătat și într-un număr anterior al revistei, la aceeași rubrică, dintre îngrășămintele cu azot producția de uree a cunoscut indicele cel mai mare de creștere, datorită atît faptului că pe această cale se realizează un îngrășămînt cu un conținut ridicat în azot, cît și faptului că în comparație cu azotul din azotatul de amoniu, azotul din uree necesită o investiție specifică mică. Dacă la aceste avantaje se mai adaugă și faptul că în afară de amoniac, la sinteza ureei se folosesc gazele reziduale rezultate din sinteza amoniacului, apare cu totul justificată atitudinea multor producători de îngrășminte cu azot din Europa de Vest de a dezvolta noi capacități de producție pentru fabricarea ureei.

Majoritatea noilor instalații de uree sînt construite în imediata apropiere a instalațiilor de amoniac, prețul de cost al ureei depinzînd în ultimă analiză de cel al gazelor naturale sau al hidrocarburilor lichide folosite în sinteza amoniacului.

Principalele procedee moderne competitive în prezent pe plan mondial pentru fabricarea ureei sînt: Mitsui Toatsu, Montedison, Snamprogetti și Stamicarbon, iar prețul de cost realizat prin fiecare dintre acestea, diferă de la un procedeu la altul cu cîțiva dolari pe tonă.

Majorarea prețurilor hidrocarburilor în ultimii doi ani a făcut ca prețul amoniacului să crească în țările vest-europene de la 50—60 $/t, în anul 1973, la 150—200 $/t, în anul 1975. Din prețul de cost al ureei, amoniacul reprezintă circa 75% și nu există premise ca în anii care urmează prețul amoniacului să se reducă.

Prin oricare dintre cele patru procedee menționate, ureea se realizează prin două reacții succesive, și anume:

— formarea carbamatului de amoniu din bioxid de carbon și amoniac, reacție exotermă;

— descompunerea carbamatului de amoniu la uree, reacție endotermă.

În afara acestor două reacții principale, mai sînt de menționat și două reacții secundare, și anume, formarea biuretului prin combinarea a două molecule de uree, precum și hidroliza ureei la amoniac și bioxid de carbon. Aceste reacții secundare sînt promovate de existența unor temperaturi ridicate, a unor concentrații reduse de amoniac și a unui timp prelungit de ședere a ureei în reactor.

În toate procedeele, amoniacul și bioxidul de carbon sînt introduse în reactor la presiuni variind între 125 și 250 at și la temperaturi variind între 170 și 210°C. Carbamatul de amoniu trebuie separat din soluția de uree pe măsură ce se formează în reactor, iar diferențele principale dintre cele patru procedee constau tocmai în metoda de separare a carbamatului adoptată. De obicei, carbamatul este descompus prin încălzirea soluției la presiuni reduse și reciclarea gazelor rezultate în reactor sub forma unei soluții apoase de amoniac și carbamat de amoniu.

Produsul este concentrat prin evaporare sau prin cristalizare în vacuum și, în general, granulat. Biuretul este eliminat prin cristalizare în vacuum. Instalațiile noi sînt astfel proiectate încît să asigure un grad ridicat de conversie a reactanților în reactor, pentru a se reduce la minimum necesitatea recuperării și reciclării soluției corosive de carbamat. Acest fenomen este favorizat de presiuni și temperaturi ridicate, de un raport mare NH_3: CO_2 și de un raport redus H_2O:CO_2.

În cazul unei instalații de uree cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi folosind procedeul Stamicarbon, cu un cost al investiției estimat la 18,8 mil. dolari, costurile pe tona de uree sînt următoarele:

Materii prime	*Preț unitar*	*Consum/t*	*Cost*
Amoniac	150 $/t	0,57 t	85,5
Bioxid de carbon	—	0,765 t	—
Total			85,5
Utilități			
Energie electrică	1,75 c/kWh	125 kWh	2,2
Abur 25 at	3 $/t	1,06 t	3,2
Apă de răcire	0,5 c/t	60	0,3
Abur debitat 3 at	2 $/t	0,2	—0,4
Total			5,3
Manoperă directă			
Operatori	3 operatori/schimb × 6000 $/an		0,3
Întreținere	1,5% investiții/an		0,9
Conducere			1,2
Total			2,4
Costuri fixe			20,7
Total costuri $/t uree			113,8

Toate celelalte procedee duc la costuri mai mici decît procedeul Stamicarbon, dar diferența maximă de costuri între cele patru procedee nu depășește 10% din valoarea totală. În ceea ce privește consumurile de amoniac, diferențele dintre procedee sînt de asemenea mici, cel mai mare consum fiind înregistrat de firma Snamprogetti, și anume de 0,575 t/t uree.

În ceea ce privește procedeul Mitsui Toatsu, costul utilităților este mai redus decît la celelalte trei procedee. În ceea ce privește acest procedeu, de-a lungul anilor s-au pus la punct patru variante tehnologice, A, B, C, și D, din care ultimele două sînt cele mai utilizate. În varianta C reactorul funcționează la presiuni cuprinse între 230 și 250 kg/cm² și la temperaturi cuprinse între 190 și 200°C. Carbamatul este eliminat din masa de reacție prin încălzire și reducerea presiunii în trei trepte, și anume 15—20 at, 2 at și apoi la presiunea atmosferică. Gazele reziduale provenite din decompozoare se contactează cu apa provenită din centrifugele de separare a cristalelor, iar soluția rezultată este repompată în reactor.

Energia se economisește prin folosirea căldurii de dizolvare și a căldurii de reacție la instalația de cristalizare prin vacuum. În varianta tehnologică D este introdus un separator la presiune înaltă care îmbunătățește gradul de recuperare al căldurii. Principiul conducător al tuturor variantelor tehnologice ale procedeului Mitsui constă din folosirea unui exces substanțial de amoniac în reactor, fapt care simplifică construcția reactorului ca urmare a eliminării sistemelor de răcire interioare sau exterioare. Excesul de amoniac este separat din produsele rezultate din reactor, trecîndu-le pe acestea printr-un separator funcționînd la presiunea de 60—80 at și printr-un scruber, reciclînd soluția de carbonat rezultată de la decompozoare. Amoniacul gazos rezultat din absorberul de înaltă presiune este condensat prin contact direct cu amoniacul lichid și reciclat în reactor la temperatura de 100—110°C. Soluția de carbonat este de asemenea reciclată în reactor. Reactorul este prevăzut cu o căptușală din titan care permite folosirea unor temperaturi de lucru mai înalte și, respectiv, un grad de conversie mai ridicat.

Procedeul Montedison, se afirmă că se bucură de faptul că prezintă investiția specifică cea mai mică. Licențiatorii afirmă că o instalație de uree cu o capacitate de producție de 1 500 t/zi costă la limita bateriei 20 mil. dolari, ceea ce corespunde la o investiție de 16 mil. dolari pentru o instalație cu o capacitate de 1 000 t/zi. Procedeul Montedison merge pe reciclare totală cu trei stadii de descompunere, și anume la presiunea de 70 at și temperatura de 195°C, la presiunea de 12 at și la cea de 3,5 at. Soluția apoasă de uree are o concentrație de 73% cînd părăsește cel de-al treilea stadiu. Ea este în continuare concentrată la 99,7% prin evaporarea în vid a două trepte, iar topitura rezultată este granulată. Gazele reziduale de la vasele de descompunere sînt absorbite de apa recirculată provenită de la instalațiile de evaporare, iar căldurile de reacție și de dizolvare sînt recuperate. Reactorul pentru sinteza ureei funcționează la 220 at și 195°C cu un raport de NH_3:CO_2 de 3,5 moli/mol și cu un raport H_2O:CO_2 de 0,55 moli/mol. Efluenții rezultați sînt purificați în mod corespunzător. Astfel, aerul din turnul de granulare după purificare conține sub 10 mg uree/Nm^3, iar gazul inert eliminat după recuperarea amoniacului conține sub 10 g amoniac/Nm^3. Apa reziduală de la evaporatoare care se evacuează cu un debit de 0,3 m^3/t uree conține sub 40 p.p.m. amoniac.

Procedeul descris se utilizează la o instalație în curs de construcție, cu o capacitate de 1 500 t/zi, și urmează să fie utilizat într-o instalație care se proiectează cu o capacitate de 2 000 t/zi.

Procedeul Snamprogetti, se caracterizează prin faptul că produsele rezultate din reactor intră în striper, care funcționează la aceeași presiune. Carbamatul este descompus în striper prin reducerea presiunii parțiale cu ajutorul unui curent de amoniac pur și prin încălzirea striperului. După descompunerea carbamatului, soluția de uree este depresurizată în trei etape, pentru descompunerea carbamatului rezidual și recuperarea gazelor reziduale.

O variantă și mai nouă a procedeului Snamprogetti constă în realizarea unei linii de sinteză compusă din reactor, striper și condensator fără nici o pompă sau compresor.

Carbamatul care se descompune în striper este de circa 90% din cantitatea de carbamat ce rezultă din reactor. Treptele de depresurizare pentru descompunerea carbamatului au fost reduse la două, iar evaporatorul de amoniac nu mai este necesar, întrucît reactorul este alimentat cu amoniac lichid cu ajutorul unui ejector.

O altă caracteristică a instalațiilor care folosesc acest procedeu constă în trecerea montajului utilajelor de la fluxul vertical la cel orizontal. Montajul pe verticală are o structură de oțel cu o înălțime de circa 70 m, a cărei întreținere este dificilă și costisitoare. În montajul pe flux orizontal construcția metalică este eliminată, conductele sînt mai reduse iar întreținerea este mai ieftină. Se afirmă că investițiile sînt mai reduse cu 11%, iar timpul de montaj mai redus cu 45 de zile. Aerul evacuat de la turnul de granulare conține sub 10 mg uree/Nm^3, energia necesară desprăfuirii acestui aer fiind de 14 kWh/t. Apa reziduală este trecută printr-o coloană de distilare care reduce conținutul în amoniac la sub 25 p.p.m., iar conținutul în uree la 200 p.p.m.

În procedeul Stamicarbon, carbamatul este descompus și stripat din soluția de uree prin contactarea soluției cu bioxid de carbon într-un schimbător de căldură cu fascicul tubular, la aceeași presiune ca și reactorul. Sinteza ureei decurge la temperatura de 180°C și la presiunea de 125—130 at, cu un raport molar NH_3:CO_2 = 2,8. Prezența produselor necondensabile face ca presiunea totală să crească la 140 at. În aceste condiții randamentul de stripare este de 80—85%. Soluția de uree ce părăsește coloana de stripare conține 6—7% amoniac și 7—8% bioxid de carbon. Pentru recuperarea acestora este necesară o singură treaptă de descompunere și absorbție. Instalațiile industriale folosesc un raport molar NH_3:CO_2 mai mare. În aceste condiții, coroziunea utilajelor este mai redusă.

tehnico-științifice

Un nou catalizator utilizat la fabricarea anhidridei ftalice

Încă de la sfîrșitul anului 1974, în Italia la Bergamo este în funcțiune o instalație de anhidridă ftalică care folosește un nou reactor și catalizator pus la punct de Societatea Alusuisse.

Fabrica are o capacitate de producție de 25 000 t/an și folosește un reactor multitubular cu pat fix de catalizator format din 16 000 tuburi. Se afirmă că este cel mai mare reactor de acest fel în funcțiune.

Catalizatorul sub formă de bile este foarte selectiv la temperatură scăzută, permite obținerea de randamente ridicate și are un timp de utilizare mare, de circa trei ani. De asemenea, produsul brut obținut are un conținut scăzut de ftalide.

Noua unitate este proiectată pentru o singură linie de fabricație fiind prevăzută cu suflător, reactor, răcitoare de gaze, condensatoare de distribuție și scruber pentru gazele reziduale.

Aerul atmosferic mai întîi se filtrează, după care se comprimă într-un compresor centrifugal cu o treaptă și se preîncălzește. Din preîncălzitor este introdus în evaporator, unde se dozează și *o* — xilenul, pentru a se obține amestecul necesar reacției. În continuare, amestecul de aer — *o*-xilen trece în reactor, unde are loc conversia la anhidridă ftalică. Gazele care părăsesc reactorul sînt dirijate spre răcitoare, furnizînd căldura necesară obținerii aburului de presiune medie și ridicată. Anhidrida ftalică brută este separată de aer într-o serie de condensatoare controlate automat, care asigură o recuperare de 99%. În continuare aceasta este apoi purificată printr-un procedeu continuu, într-o instalație cu o capacitate de 60 000 t/an, care este alimentată cu anhidridă ftalică brută obținută și în alte unități.

Investițiile și costurile de operare pentru procedeul Alusuisse sînt următoarele:

Consumuri specifice/t produs pur
- energie electrică, 880 kWh
- abur necesar, 4 t

Investiții în milioane lire italiene
- capacitatea 25 000 t/an (o singură linie inclusiv purificarea), 2 800
- capacitatea 50 000 t/an (două linii fabricație inclusiv purificarea) 4 600

Noi agenți complexanți

Testele efectuate de Societatea Degussa au arătat că polimerii acizilor hidroxicarboxilici pot fi utilizați ca agenți de complexare în procesele galvanice. Aceștia s-au dovedit a fi superiori față de diferiți complexanți convenționali folosiți în sectorul galvanic, în procedeele de limpezire, pregătire și tratare a suprafețelor metalice, în mod special respectînd posibilitatea de sepa-

rare ușoară în timpul tratării reziduurilor. Rolul agenților de complexare în procesele galvanice este de a lega ionii metalelor alcalino – pămîntoase și grele în cantitate suficientă, dar mai ales suficient de puternic.

Pe baza rezultatelor obținute, Degussa va trece la fabricarea pe scară industrială a acestor produse, care în momentul de față se realizează discontinuu la o capacitate de 5 t.

La evaluarea posibilităților de utilizare a agenților de complexare trebuie să se țină seamă de:

– stabilitatea complexului format;

– intervalul de *p*H și temperatură la care aceștia sînt eficace;

– cît de ușor pot satisface condițiile impuse de prevenirea poluării.

Se știe că ionii metalelor grele sînt foarte toxici pentru formele de viață inferioare, și de aceea trebuie complet îndepărtați din apele reziduale. Dacă aceștia sînt sub formă complexă, agentul de complexare trebuie „demascat" în timpul tratamentului la care sînt supuse apele reziduale, pentru ca metalele respective să poată fi precipitate sub formă de hiroxizi sau carbonați.

Întrucît polimerii acizilor hidroxicarboxilici nu conțin nici fosfor și nici azot, aceștia nu contribuie la eutroficarea apelor reziduale, putînd fi astfel biodegradabili.

Datorită greutății moleculare mari și caracterului polifuncțional, polimerii acizilor hidroxicarboxilici prezintă proprietăți bune de dispersie și de emulsionare a uleiurilor, motiv pentru care se pot utiliza drept componenți ai agenților de limpezire. Un avantaj deosebit al acestora este și faptul că nu hidrolizează la cald în băile de degresare.

Societatea Degussa a pus la punct un procedeu general de folosire a acestor agenți de complexare, care permite precipitarea cantitativă și separarea atît a acestora, cît și a ionilor metalici complexați.

Linii de cercetare și dezvoltare abordate de firma Hoechst

Tendințele actuale care se desprind din programul de cercetare al societății Hoechst sînt îndreptate spre elaborarea unor procedee petrochimice prin care să se reducă necesarul de energie și consumul de materii prime și să se mărească gradul de prelucrare în industria produselor necesare agriculturii și fabricării proteinelor sintetice.

Pe această linie se are în vedere stabilirea unor procedee mult mai eficiente de obținere a gazelor de sinteză, precum și posibilitatea utilizării căldurii din procesele nucleare.

Pe scurt, se poate spune că se tinde spre o chimizare cît mai avansată a petrolului, așa cum se întîmplă în Statele Unite, unde numai 35% din acesta se folosesc drept combustibil, față de 70%, în Republica Federală Germania.

Cercetările îndreptate spre reducerea consumului de materii prime impun punerea la punct a unor metode de fabricație în care să lucreze cu reactanți în condiții cît mai apropiate de cele stoichiometrice, să se recupereze complet substanțele nereacționate și să se utilizeze produsele secundare.

Materializarea acestor eforturi a constituit-o darea în funcțiune la sfîrșitul anului 1975 a instalației de cloroliză care va converti cantitativ reziduurile ce conțin clor în tetraclorură de carbon și acid clorhidric, prin clorurarea la temperatură și presiune ridicată.

În colaborare cu alte societăți se depun eforturi susținute pentru înlocuirea acetilenei, ca materie primă, cu etilena. Astfel, s-a trecut la fabricarea clorurii de vinil din etilenă, la sinteza acetaldehidei din etilenă folosind un catalizator pe bază de platină, procedeu pus la punct în colaborare cu societatea Wacker.

De asemenea, împreună cu firma Bayer s-a studiat și s-a realizat un procedeu de obținere a acetatului de vinil care se aplică într-o instalație industrială pusă în funcțiune în 1975.

În cursul anului trecut, Societățile Hoechst, Uhde și Gelsenburg au format un consorțiu care va cerceta obținerea proteinelor unicelulare. Pentru aceasta, în anul 1976 se va construi o instalație-pilot cu o capacitate de 1 000 t/an, în care se va experimenta procedeul care folosește ca materie primă metanolul.

Se speră ca în anul 1980 să fie pusă în funcțiune o asemenea instalație industrială.

Pe linia diversificării producției de îngrășăminte, se urmărește elaborarea unor procedee economice de fabricare a izobutiraldehidei sau oxamidei.

Noi catalizatori pentru fabricarea dimetiltereftalatului

Societatea niponă Teijin, care produce dimetiltereftalat într-o instalație industrială cu o capacitate anuală de 184 000 t, a pus la punct pentru fabricarea acestuia, un nou catalizator ce conține cobalt și mangan și care înlocuiește catalizatorul convențional pe bază de cobalt. De curînd, instalația a fost completată pentru a putea folosi noul catalizator, ceea ce, conform testelor industriale efectuate, va duce la creșterea productivității.

Detergenți fără fosfați

Monsanto Industrial Chemicals a încheiat experimentarea la fază-pilot a unei metode privind fabricarea unor detergenți noi care nu conțin componenți fosfatici. Produsul, cu denumirea comercială Builder M, conține 2-oxa-1,1,3-propantricarboxilat trisodic, precum și ingredienți funcționali. Dacă rezultatele testelor tehnice, precum și cele privind mediul înconjurător vor fi bune, societatea va putea produce pînă la sfîrșitul anului 1980 o cantitate care va înlocui 10% din consumul total de detergenți al Statelor Unite.

Polimeri anorganici

Polimerii cu legături azot – fosfor sau fosfonitrilici au fost cunoscuți în laborator încă de la începutul acestui secol. La timpul respectiv se știa despre aceștia că seamănă ca structură și proprietăți cu compușii aromatici nesaturați, cunoștințele respective limitîndu-se la tri- și tetramerii ciclici. O perioadă relativ lungă, acești compuși nu au prezentat interes decît ca cercetare de laborator, dar după 1960 au apărut o serie de lucrări referitoare la descoperirea unor noi materiale plastice, elastomeri și fibre bazate pe compuși cu legături N–P.

Cercetări susținute în acest domeniu au fost efectuate în special în Statele Unite, la început de către Societatea American Cyanamid, și, mai tîrziu, în cadrul Universității din Pennsylvania, care au sintetizat o serie de materiale termoplastice și elastomeri cu proprietăți foarte interesante. La baza acestor sinteze stă reacția polidiclorfosfazenului cu diferiți nucleofili.

La recenta conferință ținută de către Army Materials Mechanics Research Center privind chimia polifosfazenelor, atît cercurile industriale, cît și cele militare au manifestat un interes deosebit pentru fabricarea la scară comercială a acestor noi produse.

Dintre proprietățile cele mai importante ale diferiților polimeri fosfazenici se menționează: impermeabilitatea față de apă, rezistența la foc, la solvenți, la umiditate și la oxidarea cu aer, flexibilitatea la temperatură scăzută și constantă dielectrică mare.

În prezent, polimerii fosfonitrilici se fabrică într-o instalație-pilot de către societatea Firestone Tire Rubber, sub formă de materiale plastice rigide, filme flexibile, spume și elastomeri la un preț de cost destul de ridicat, și anume 100 dolari/libră. Se afirmă că odată cu industrializarea acestora, și prețul de cost se va reduce simțitor.

Îngrășăminte cu potasiu din reziduurile de la distilării

Societatea indiană Walchandangar Industries studiază într-o instalație-pilot viabilitatea economică a fabricării îngrășămintelor cu potasiu din sărurile de potasiu obținute din soluțiile reziduale de la distilării.

Studiile întreprinse de această societate au arătat că este posibilă fabricarea anuală a 115 000 t îngrășăminte potasice prelucrînd cele 30 mil. l deșeuri rezultate zilnic de la distilările din întreaga țară.

Aplicarea acestui procedeu prezintă două avantaje majore, și anume: rezolvă problema poluării de către aceste deșeuri și reduce importul de îngrășăminte potasice, care în anul 1974 a fost de 428 600 t, cu 56,4% mai mult decît în 1972.

· cooperare - dezvoltare

În Uniunea Sovietică, la Nizhnekamsk, este în curs de montaj o nouă fabrică pentru obținerea izoprenului monomer. Acesta va fi utilizat la fabricarea cauciucului poliizoprenic, într-o instalație care se va realiza pe aceeași platformă. De asemenea, s-a anunțat că la Sumgait a început construirea unei fabrici de rășini poliesterice.

★

În Polonia, la Blachownia, se va construi prima instalație de etilbenzen din țară, care va avea o capacitate anuală de 45 000 t. Pînă în prezent acest produs s-a importat în special din țările din vestul Europei. Producția care se va realiza va satisface necesarul intern rămînînd disponibilități și pentru export.
Fabrica va fi proiectată, montată și pusă în funcțiune de specialiștii din țară.

★

În Cehoslovacia, la Neratovice, lîngă Praga, specialiștii polonezi au construit o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 300 000 t/an. Aceasta este cea mai mare din țară și a șasea de acest fel din lume, proiectată și construită de Polonia.

★

La Stickney, Illinois — S.U.A., Societatea Badger a început construirea unei instalații de recuperare a anhidridei maleice din efluenții lichizi rezultați la fabricarea acesteia într-o unitate de 70 000 t/an, amplasată în cadrul aceluiași complex. Sistemul de recuperare are la bază tehnologia BASF. Societatea americană Cyanamid va mări capacitatea de producție a instalației de malation de la Linden — New Jersey. Investițiile în valoare de 10 mil. dolari urmează să se realizeze pînă la începutul anului 1977. Firma amintită, considerată ca cel mai mare producător mondial de malation, construiește o instalație similară la Resende — Brazilia.

★

Rezervele de rocă fosfatică descoperite în regiunea Baya — California din Mexic sînt evaluate la circa 3 000 mil. t. Exploatarea acestor zăcăminte va începe în anul 1976 și va permite ca, Mexic să devină un exportator de fosforite. Se preconizează ca odată cu dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu azot și a celei de acid fosforic, Mexic va deveni în anul 1980 cel mai mare producător de îngrășăminte din America Centrală și de Sud.

★

În cadrul complexului de îngrășăminte de la White Springs — Florida se vor construi două fabrici de acid sulfuric, două de acid fosforic, una de fosfat diamoniacal și una de purificare a acidului fosforic prin extracția cu solvenți ceea ce va duce la mărirea capacității de producție.
Prin darea în funcțiune a instalației de fosfat diamoniacal, în curs de montaj, care va produce pe o singură linie de fabricație 350 000 t/an, capacitatea totală de producție pentru acest tip de îngrășămînt va ajunge la 800 000 t/an.

★

În Statele Unite, la Donaldsville, a intrat în funcțiune o nouă fabrică de acid fosforic ce aparține firmei Agrico — Chemical Corp. Aceasta lucrează după tehnologia Prayon, a cărei licență aparține Societății Davy Powergas, care de altfel a proiectat și a montat instalația, și are o capacitate anuală de 416 790 t. În cadrul acestei fabrici s-a aplicat pentru prima dată noul procedeu pus la punct de Davy Powergas privind măcinarea umedă a rocii fosfatice, care elimină necesitatea uscării acesteia înainte de prelucrare.

★

Societatea vest-germană Uhde construiește la Trombay—India, pe baza unui contract încheiat cu firma F. C. I., o fabrică de îngrășăminte complexe de tip nitrofosfați, cu o capacitate de 1 200 t/zi. Proiectul este finanțat de Banca Mondială. Licența și know — how-ul aparțin Societăților Stamicarbon B V și Hoechst A.—G. Vor rezulta ca produse secundare: azotat de amoniu și carbonat de calciu pulbere foarte pur. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1977.

★

În Finlanda, la Jämsänkoski, a intrat în funcțiune o fabrică de proteine sintetice cu o capacitate anuală de 100 000 t, aparținînd Societății United Paper Mills.
Materia primă o constituie soluțiile epuizate rezultate de la morile de măcinare a pulpei din industria hîrtiei. Aceasta este introdusă la fermentare, în condiții sterile, împreună cu fungiile respective.
Produsul de fermentație are un conținut ridicat de proteine, de pînă la 55—60%, mult mai mult decît soia. De asemenea, este și foarte bogat în vitamine și săruri minerale.
Produsul finit se utilizează ca aditiv în hrana animalelor.

★

Societé de Biosynthese, Franța, a anunțat că a început producția unui nou polizaharid, comercializat sub denumirea de Rhodopol 23. O instalație similară este în curs de realizare și în S.U.A., urmînd să intre în funcțiune în 1977.

★

În Argentina, la Rio-Tercero, Cordoba, a început să se construiască o fabrică de tricloracetat de sodiu cu o capacitate anuală de 1 000 t, cu posibilități de dublare într-un timp relativ scurt. Aceasta va costa 0,6 mil. dolari.
Proiectarea, tehnologia, construcția și punerea în funcțiune vor fi asigurate de Societatea Atanor. Aceasta va fi prima fabrică din America de Sud care va produce tricloracetat de sodiu utilizat numai ca ierbicid pentru trestia de zahăr.

★

În perioada 1975—1986, în Nigeria se vor investi 30 000 mil. naira (20 000 mil. lire sterline). Din această valoare o cincime revine industriei petrolului și chimiei. Planul de dezvoltare prevede realizarea în apropierea de Port Harcourt a unui combinat petrochimic care va costa 300 mil. naira și care va produce anual: 100 000 t etilenă, 40 000 t hidroxid de sodiu, 40 000 t clorură de vinil, 40 000 t policlorură de vinil și 40 000 t polietilenă.
Se are în vedere realizarea în cadrul aceleiași platforme și a unei fabrici de amoniac de 1 400 t/zi și a alteia de metanol combustibil de 10 000 t/zi.
Producția este prevăzută să înceapă în 1978.
Un alt mare proiect se va concretiza într-un combinat de îngrășăminte cu azot care va produce anual 450 000 t amoniac și 260 000 t uree și care va fi amplasat în apropierea Combinatului petrochimic de la Port Harcourt. Ca materie primă se va folosi gazul natural existent din abundență în Nigeria.

★

Societatea austriacă Chemie Linz a semnat un acord de cooperare cu Budapest Chemical Works, pe baza căruia va livra Ungariei triclorfenol și acid 2, 4, 5 — T necesare fabricării în următorii șapte ani a 20 000 t ierbicide și insecticide. În schimb aceasta va primi pînă în 1981 tetraclorbenzen în valoare de 11 mil. dolari.

★

La Beibesheim — Republica Federală Germania, Societatea Deutsche Nalco a început fabricarea produselor chimice lichide și solide pentru tratarea apelor reziduale și a deșeurilor lichide, în vederea protejării mediului înconjurător.
Instalația a fost proiectată și construită de Austin-Deutschland, filiala companiei engleze cu același nume.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

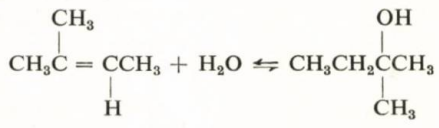
Cinetica formării 12-fosfomolibdaţilor în soluţii de acizi percloric, sulfuric şi azotic. Reacţia dintre Mo(VI) şi fosfat în soluţii de acizi tari ($pH < 1{,}0$), din care rezultă anionul 12-fosfomolibdat este de mare importanţă în chimia analitică. În articol se discută cinetica formării acestui anion şi se propune un mecanism pentru reacţia în soluţii $HClO_4$, H_2SO_4 şi HNO_3.
După acest mecanism, iniţial are loc o reacţie între specii de Mo (VI) şi fosfat, urmată de diferite etape de polimerizare. Vitezele de reacţie deduse pe baza mecanismului propus concordă cu cele stabilite experimental.

Beckwith, P. M., Scheeline, A. şi Crouch, S. R., Anal. Chem. (London), nr. 12, oct. 1975, p. 1930—1936.

Cinetica procesului de carbonatare în procedeul de obţinere a sodei din azotat de sodiu. Elaborarea noului procedeu de producere a sodei din $NaNO_3$, obţinut la rîndul său prin oxidarea NaCl cu HNO_3, implică un studiu amănunţit al procesului de carbonatare a soluţiilor amoniacale care conţin cantităţi considerabile de $NaNO_3$, de concentraţii variabile. S-a cercetat cinetica procesului de carbonatare a CO_2 în soluţii amoniacale de $NaNO_3$ la temperaturi de 20; 30; 40; 50; 60; 70°C şi politerm, la presiuni de 0,5; 1,0; 1,5; 2 atm. Au fost trasate diagramele corespunzătoare, care permit să se tragă unele concluzii privind modul de efectuare a operaţiilor de filtrare, spălare a precipitatului, calcinare ş.a., din fluxul tehnologic.

Koneczny, H., Sytniewski, A. şi Trypuć, M., Przem. Chem. *54*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 646—647.

Oligomerizarea 2-metil-2-butenei în amestecuri de acid sulfuric şi acid sulfuric — acid fosforic. Economicitatea procesului de recuperare a 2-metil-2-butenei este influenţată de reacţiile secundare care au loc în timpul etapei de dehidratare a alcoolului amilic terţiar:



cînd 2-metil-2-butena poate suferi: cracare, oligomerizare, transpoziţie şi izomerizare de dublă legătură.
În lucrare s-a studiat viteza de oligomerizare a 2-metil-2-butenei în amestecuri de H_2SO_4—H_2O şi H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O. S-au identificat ca produse principale ale reacţiei patru dimeri de amilene terţiare, iar ca produse minore, hidrocarburi C_7,C_9 şi superioare. Viteza reacţiei urmează o cinetică de ordinul unu în domeniul de temperatură de 80—120°F şi concentraţii de 6,7—16% 2-metil-2-butenă; ea creşte cu concentraţia în acid. S-au stabilit energia de activare şi factorul de frecvenţă pentru amestecuri H_2SO_4—H_2O.

Murphy, D. E. şi Lane, Jr., P. C., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., *14*, nr. 3, sept. 1975, p. 167—171.

Cinetica şi mecanismul hidrogenării 1, 3-dienelor în prezenţă de catalizatori de Pd. II. Cercetări cinetice cu privire la hidrogenarea selectivă a ciclopentadienei, 1,3- butadienei şi izoprenului. Reacţia de hidrogenare a ciclopentadienei în fază gazoasă, pe un catalizator de Pd pe suport, a fost studiată pe bază de măsurători cinetice ale ambelor reacţii parţiale. Cinetica acestor reacţii parţiale poate fi descrisă prin relaţii de viteză de tip Langmuir-Hinshelwood, deduse pe baza presupunerii că reacţiile parţiale decurg după acelaşi mecanism de reacţie, pe aceleaşi centre active. Parametrii dependenţei de temperatură a constantelor de viteză şi de adsorbţie în relaţiile de viteză sînt adecuate pentru descrierea selectivităţii la hidrogenarea ciclopentadienei la ciclopentenă. Cinetica hidrogenării 1,3-butadienei şi cea a izoprenului în prezenţa acelorași catalizatori pot fi redate cu aceleaşi relaţii de viteză ca la hidrogenarea ciclopentadienei.

Kripylov, P., Turek, F., Hempe, K. D. şi Kirmse, H. Chem. Tech, (Berlin), *27*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 675—679.

Hidrogenarea olefinelor pe catalizator de nichel/silice. Activitatea unui catalizator este legată de gradul de dispersie a metalului pe suport, precum şi de mărimea particulelor. Studiul efectuat a urmărit hidrogenarea benzenului, toluenului şi 1,3-butadienei la presiunea atmosferică, pe diverşi catalizatori de nichel/silice, cu 4—79%Ni. Au fost determinate suprafeţele catalizatorilor şi ale nichelului prin metoda adsorbţiei de azot şi metoda chimiosorbţiei de hidrogen. Forma şi dispersia particulelor au fost stabilite prin micrografie electronică. Vitezele de hidrogenare au fost calculate în raport cu întreaga masă de catalizator la temperaturile de 35—80°C, 70—120°C şi 85—175°C. S-a constatat că vitezele de hidrogenare cresc cu creşterea conţinutului de nichel din catalizator şi că această creştere coincide cu o descreştere a suprafeţei metalului de la 125 la 60 $m^2 \cdot g^{-1}$ şi cu o creştere a mărimii medii a cristalitelor de la 34 la 72 Å. Selectivitatea catalitică la hidrogenarea 1,3-butenei la 1-butenă creşte liniar cu creşterea mărimii cristalitelor de nichel.

Ross, R. A., Martin, G. D. şi Cook, W. G., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., *14*, nr. 3., sept. 1975, p. 151—154.

Cercetarea caracterului acid ori bazic a suprafeţei cărbunilor activaţi asupra activităţii catalitice a ionilor de Zn^{2+} depuşi pe cărbunii activaţi folosiţi în sinteza acetatului de vinil. Prin tratarea suprafeţei cărbunilor activaţi cu PCl_3 şi NH_3 s-au obţinut cărbuni-suport de catalizator, puternic diferenţiaţi prin caracterul acid ori bazic al suprafeţei. Pe diferite probe de cărbune modificat s-a depus catalizatorul (ioni de Zn^{2+}) prin metoda schimbului ionic din soluţii de $Zn(NO_3)_2$ sau prin impregnarea cărbunilor cu soluţie de $Zn(CH_3COO)_2$.
Activitate catalitică maximă au prezentat probele de cărbune tratate cu NH_3 la temperatura de 600°C.

Siedlewski, J., Rychlicki, G. şi Gotembiewski, R. Przem. Chem., *54*, nr. 12, dec. 1973, p. 694—697.

INGINERIE CHIMICĂ

Măsurarea proprietăţilor caracteristice la filmele de stropire. Încercările de tratare analitică a filmelor de stropire pe pereţi verticali sau aplecaţi se împart în două grupe. Prima grupă cuprinde toate cercetările care se bazează pe metoda integrală de impuls a lui Kapitza, iar a doua grupă cuprinde cercetările care determină proprietăţile caracteristice ale filmelor de stropire cu ajutorul teoriei stabilităţii. De multe ori, însă, este necesară determinarea pe cale experimentală, a proprietăţilor caracteristice ale filmelor de stropire. Deşi există numeroase metode pentru acest scop, ele prezintă, în general dezavantajul că proprietăţile filmelor de stropire sînt perturbate de măsurători. În acest articol sînt descrise procedee care permit măsurarea, fără perturbare, a grosimii filmului, amplitudinii undelor, frecvenţei undelor, lungimii undelor, precum şi a înclinării suprafeţei filmelor, ca funcţie de timp.

Marschall, E., Chem. Ing. Techn. *47*, nr. 21, noiemb. 1975, p. 879—882

Transferul de căldură în coloane cu bule. Coloanele cu bule sînt straturi de lichid prin care gazul se ridică sub formă de bule, ca fază dispersă.
La dimensionarea suprafeţelor de răcire sau încălzire, în asemenea coloane trebuie să se cunoască coeficientul de transport de căldură între stratul de două faze dispers şi peretele transmiţător de căldură. Asemenea coeficienţi de căldură au fost determinaţi de diferiţi autori. În articol se propune în acest scop o ecuaţie de calcul care corespunde în principiu relaţiei pentru transferul de căldură la convecţie liberă. În această ecuaţie se foloseşte, însă, numărul lui Arhimede, în locul numărului lui Grashof. Rezultatele obţinute cu ajutorul ei sînt comparate cu cele ale altor autori.

Mersmann, A., Chem. Ing. Tech., *47*, nr. 21, noiemb. 1975, p. 869—872.

Viteza de creştere a cristalelor de sulfat de cupru şi de sulfat de magneziu determinată prin creşterea în greutate a acestora în strat fluidizat. S-a cercetat variaţia vitezei de creştere a cristalelor individuale de $CuSO_4$.

. $5H_2O$ şi $MgSO_4$. $7H_2O$ prin metoda bazată pe determinarea creşterii în greutate a acestora într-un cristalizor tubular, în care cristalizarea soluţiilor are loc în strat fluidizat. Viteza de creştere liniară a suprafeţelor cristalelor a fost redusă prin calcul, în funcţie de creşterea în greutate a cristalelor. Metodele de lucru şi de calcul descrise pot fi utilizate în vederea proiectării aparatelor de cristalizare industriale.

Popl, M., Havel, Z. şi Mostecký, J., Chem. Prům., *25*, nr. 9 sept. 1975, p. 463—469.

Membrane şi moduli cu membrane pentru procesele de osmoză inversă şi ultrafiltrare. Procedeele bazate pe utilizarea membranelor filtrante se aplică în ultimul timp din ce în ce mai mult în practica industrială, dovedindu-se adeseori mai eficiente şi mai economice decît metodele clasice utilizate pentru separarea lichidelor şi gazelor omogene. Se prezintă o caracterizare a membranelor filtrante fabricate în prezent şi se discută problemele constructive legate de producerea modulilor cu membrane (moduli cu ramă, spirali, tubulari şi din fibre capilare). Se dau schemele unor moduli cu membrane filtrante şi ale unor instalaţii asamblate din moduli.

Bodzek, M., Kominek, O., Kowalska, E. şi Zielinski, J., Przem. Chem., *54*, nr. 12, dec. 1975, p. 688—691.

Utilizarea unei maşini de calcul analogice pentru stabilirea mecanismului de scindare a hidroperoxizilor în prezenţa O,O-dialchilditiofosfatului de zinc. Pînă în prezent nu a fost elaborată o schemă a mecanismului de reacţie care să permită elucidarea aspectelor practice ce au loc în decursul procesului de scindare a hidroperoxizilor în O,-Odialchilditiofosfaţilor. Autorii, cu ajutorul unui calculator analogic, au construit modelul cinetic al mecanismului de desfăşurare a unei astfel de reacţii, folosind drept materie primă hidroperoxidul de cumen în prezenţa diciclohexilditiofosfatului de zinc. Au fost determinate constantele vitezei de reacţie şi influenţa parametrilor de lucru folosiţi asupra desfăşurării procesului.

Rabl, V., Kozák, P. şi Kájek, M., Rapa Uhle, nr. 10, oct. 1975, p. 545—557.

Modelarea cu ajutorul unui calculator a unui proces de oxidare inhibată. Folosind un calculator, s-a realizat modelul matematic general pentru procesele de oxidare inhibată. Modelul se bazează pe rezolvarea unui sistem de ecuaţii, corespunzător mecanismului procesului chimic cercetat. În urma rezolvării acestuia, se pot determina factorii stoichiometrici ai procesului şi apoi, variind valorile constantelor vitezelor de reacţie, se pot determina interdependenţa dintre factorii stoichiometrici şi modul de desfăşurare a reacţiei. Se dau exemple de calcul.

Vidoczy T. şi Streho, M. Magy, Kém. Folyóirat, *81*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 503—507.

Hidrodinamica, procesele de transport şi modelele matematice la reactoare cu stropire. Reactoarele cu stropire în care faza gazoasă şi faza lichidă străbat, în curent continuu, stratul de catalizator, sînt din ce în ce mai aplicate în industria chimică, industria petrolului, la prelucrarea apelor reziduale etc. Totuşi, cunoştinţele cu privire la dinamica fluidelor, procesele de transport şi modelele matematice în acest tip de reactoare sînt, încă, relativ limitate. În articol sînt discutate aceste aspecte, la etapa actuală de cunoştinţe, atrăgîndu-se atenţia asupra lipsurilor care mai există şi asupra unor posibile direcţii de dezvoltare.

Hofmann, H., Chem. Ing. Tech., *47*, nr. 20, oct. 1975, p. 823—831.

Turbine pentru instalaţii de lichefiere a gazelor naturale şi pompe. Procedeul de a transporta gazele naturale în conducte sub presiune, direct de la sonde la consumator, este economic atît timp cît nu se ivesc piedici geografice. Gazele pot fi şi lichefiate direct de la locul de extracţie şi transportate în stare lichidă la depozite de tancuri, de unde — aduse din nou în stare iniţială — sînt conduse la centre locale de consum. În acest scop sînt aplicate două procedee: 1) lichefierea directă a metanului din gaze naturale şi 2) lichefierea prin condensare cu ajutorul unui circuit refrigerent de N_2. În ambele procedee are loc mai întîi o separare de hidrocarburi mai grele, astfel încît rămîne un amestec de gaze cu 94—96%CH_4. Pentru realizarea procedeelor sînt necesare turbine de detentă. Sînt prezentate şi explicate performanţele unor asemenea turbine, construcţia şi materialele necesare în acest scop.
În continuare sînt descrise pompele de imersie folosite pentru transportul şi revaporizarea gazelor naturale.

Reuter, K., Erdöl Kohle, *28*, nr. 10, oct. 1975, p. 478—481.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reducerea bioxidului de sulf la sulf elementar pe cărbune solid la 750—1100°C. Reducerea bioxidului de sulf pe un pat de cocs a fost studiată pe cale analitică şi prin calculul echilibrului termodinamic la 750—1100°C.
Cele mai bune rezultate, respectiv randamente de reducere la sulf elementar de peste 90%, se obţin prin reglarea raportului carbon: oxigen din gaze la 0,5. Reacţia chimică are loc în două trepte: în prima treaptă eterogenă şi lentă, carbonul trece în faza gazoasă, iar în a doua, omogenă şi rapidă, atomii de carbon se distribuie între componente în raport cu echilibrul termodinamic din faza gazoasă. Limita superioară de temperatură pentru un randament ridicat în sulf poate fi calculată prin relaţia Boudpuard, potrivit căreia conţinutul la echilibru al oxidului de carbon din gaze creşte la temperaturi peste 900 °C. În timpul răcirii are loc reacţia dintre sulf şi oxidul de carbon, formarea sulfurii de carbonil contribuind la scăderea randamentului în sulf elementar.

Blomster, K., Taskinen, P. şi Myyri, J, Kemia-Kemi, *2*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 525—529.

Progrese şi probleme în domeniul complecşilori donatori-acceptori de electroni slabi. Un model cuantic chimic „ab initio" nu face o deosebire principală între complecşii slabi şi tari sau complecşii electrostatici şi cei cu transfer de sarcină. De asemenea nu există diferenţe principale între complecşii halogenaţi şi complecşii cu punţi de hidrogen, ceea ce prezintă importanţă nu numai pentru complecşii EDA şi legăturile intermoleculare, ci şi pentru teoria legăturilor şi activităţii chimice în general. Definirea corelaţiilor dintre stabilitatea complexului şi proprietăţile moleculare spectrale, respectiv variaţia proprietăţilor componentelor complexului (energia de ionizare a grupei donatoare) şi a complexului în sine (energia şi intensitatea CT, dipolmomentul stării fundamentale) permite înţelegerea naturii acţiunilor intermoleculare, dar şi anticiparea datelor termodinamice. Concluziile de mai sus au rezultat prin investigarea seriilor $R^1R^2ZO—I_2$(Z = C,S,Se), $R^1R^2R^3ZO—I_2$ (Z = N,P,As) şi $R^1R^2R^3PQ—I_2$ (Q = O,S,Se) şi R^1 = = halogen, O = alchil N—$(alchil)_2$, alchil, aril şi compararea rezultatelor studiului complecşilor halogenaţi şi cu punţi de hidrogen.

Paetzold, R., Z. Chem., nr. 15, nr. 10, oct. 1975, p. 377—393.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cărbunii şi uleiurile combustibile utilizaţi drept înlocuitori ai gazului metan în industria azotului. Se analizează posibilităţile de producere a gazului de sinteză pentru producţia amoniacului pe baza unor alte materii prime decît gazul metan. Se insistă în special asupra procedeelor noi bazate pe utilizarea cărbunilor şi se dau schemele unor instalaţii pentru obţinerea gazului de sinteză pe această cale conform procedeelor „Texaco Development Corp", „Shell Development Corp" şi „Koppers-Totzek". Din analiza economică comparativă prezentată, rezultă ca aplicabilitatea procedeelor prezentate este condiţionată de conjunctura preţurilor materiilor prime energetice necesare pentru producerea gazului de sinteză, de valoarea investiţiei şi de costurile punerii în funcţiune a unităţilor productive.

Czerkowski, A., Przem. Chem., *54*, nr. 12, dec. 1975, p. 679—682.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Reducerea tendinţei de aglomerare a îngrăşămîntului chimic NP-18—46. S-au cercetat posibilităţile de reducere a tendinţei de aglomerare a îngrăşămîntului fosfoamoniacal de tipul NP-18—46, prin pudrarea granulelor de îngrăşămînt cu diferite adausuri pulverulente, artificiale şi naturale (Celatom MN-35; Celite 379, Airflo V8, fosfoghips, diatomită etc.). S-a stabilit că prin pudrarea îngrăşămîntului cu 1—2% în greutate diatomită naturală, sau cu 2% fosfoghips uscat la 60°C, tendinţa de aglomerare se reduce într-o mare măsură.

Trzesniowski, W., Klinger, E. şi Rychlik, B., Przem. Chem., *54*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 643—645.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi deshidratarea acizilor 3-hidroxipiridilici. S-a cercetat reacţia unor piridilcetone cu fenilacetatul de magneziu-sodiu. S-a stabilit că reacţia se desfăşoară normal, însă separarea acizilor 3-hidroxipiridilici este împiedicată datorită insolubilităţii acestora în eter etilic şi a unei solubilităţi relativ bune în apă. S-au cercetat reacţiile hidroxiacizilor sintetizaţi cu diferiţi agenţi de deshidratare şi s-au stabilit condiţiile optime de lucru în vederea deshidratării acestora. S-a constatat că prezenţa inelului piridinic, contrar prezenţei inelului benzenic şi a celui tiofenic, îngreunează desfăşurarea reacţiei de formare a metilcetonelor nesaturate substituite.

Mondeşka, D. M., Ivanov, C. P. şi Vasileva-Trzieva, E Bulgar. Akad. Nauk-Izv. Him., *8*, nr. 1, ian. 1975, p. 33—43.

Sinteza sub presiune a N, N-dietil anilinei. A fost efectuat un studiu al sintezei N,N-dietilanilinei din anilină şi etanol sub presiune, folosind diverşi acizi drept catalizatori. S-a lucrat într-o autoclavă de înaltă presiune, în condiţiile: presiune: 1—100 atm; temperatură: 25—350°C s-a constatat că acizii clorhidric şi sulfuric au activitate catalitică superioară acizilor bromhidric, iodhidric şi fosforic. Activitatea catalitică a acidului pare să fie legată de tăria lui cum şi de raportul de apă prezent în acid. Conversiile anilinei la N-N-dietilanilină au fost 59, 39% cu acid sulfuric şi 65,96% cu acid clorhidric, la temperatura optimă de 245°C şi la raport molar anilină: etanol de 1:3, în cazul acidului sulfuric, şi 1:3,25 în cazul acidului clorhidric. Alte condiţii optime: raport molar anilină: acid sulfuric de 1:0,114 şi anilină: acid clorhidric de 1:0,305.

Bhattacharyya, A. K. şi Nandi, D. K., Ind. Eng. Chem., Prod Res. Dev., *14*, nr. 3, sept. 1975, p. 162—167.

Disproporţionarea olefinelor. Reacţiile de dismutare sau metateză a olefinelor, caracterizate prin transalchilinidare, selectivitate, viteze extrem de mari, distribuţie termodinamică a izomerilor *cis* şi *trans*, orientare relativă, şi-au găsit aplicare la obţinerea monalchenelor şi polienelor liniare, cicloalchenelor, alchenelor substituite şi alchinelor. Ciclul catalitic implicat în reacţiile de disproporţionare cuprinde treptele de complexare a olefinei reactante, de transalchilinidare şi de schimb a olefinei produse cu o nouă moleculă de reactant. Catalizatorii folosiţi în reacţiile de disproporţionare conţin un metal de tranziţie şi pot fi eterogeni (MeO_3, CoO—MoO_3, Re_2O. WO_3 pe suport de alumină sau silice deshidratată) sau omogeni formaţi dintr-o halogenură a unui metal de tranziţie (Mo, W, Re) sau un complex coordinativ şi un compus organic de Al sau Mg care are rol de cocatalizator. Importantă pentru înţelegerea proceselor de metateză este cunoaşterea speciilor cu rol efectiv de catalizator, asupra cărora informaţiile sînt greu de obţinut deoarece catalizatorul este generat *în situu*. Se ştie, însă, că pentru a servi drept catalizator, metalul folosit trebuie să prezinte o anumită distribuţie a nivelelor de energie şi legături coordinative vacante, ceea ce poate fi realizat prin modificarea stării de oxidare, a numărului şi naturii liganzilor, a geometriei complexului sau prin îmbinarea celor trei elemente.
Dintre aplicaţiile industriale ale procesului sînt de menţionat obţinerea etilenei de polimerizare şi a butenelor de înaltă puritate (Canada), obţinerea transpolipentamerului prin polimerizarea cu deschidere a inelului ciclopentanei, obţinerea neohexenului prin scindarea etilenică a diizobutilenei, şi a 1,9-decadienei sau 1,13-tetradecadienei din etilenă şi ciclooctenă, respectiv ciclododecenă.

Hughes, W. B., Chemtech aug. 1975, p. 486—495.

MEDICAMENTE

Sinteza şi proprietăţile farmacologice ale unor 1-aril-4 (1H)-pirido-[2,3-d]pirimidone. Folosirea recentă a acidului niflumic drept agent antiinflamatoriu a condus la sintezele unui număr crescînd de analogi prin schimbarea tipului şi a poziţiilor relative ale substituenţilor în inelul benzenic sau piridinic. Sintezele de 1-aril-4-(1H)-prido [2,3-d] pirimidone au fost realizate prin ciclizarea 2-anilin-nicotinamidelor cu trietilortoformiat, prin trei tehnici diferite. Compuşii sînt puţin solubili în apă. Liposolubilitatea lor este strîns legată de polaritatea substituenţilor în inelul benzenic. Mulţi dintre ei prezintă proprietăţi antiinflamatorii şi hiposedative.

Osselacre, Y. P., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), *25*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 1712—1714.

Diaminoderivaţi diterţiari. Răspîndirea insecticidelor din seria organofosfaţilor a condus la căutarea unei posibilităţi de terapie medicamentoasă pentru intoxicaţii produse de asemenea insecticide. În articol se descriu sintezele unor diaminoderivaţi diterţiari alifatici RN(Y)-Z-N(Y)R, care s-au dovedit a fi medicamente protectoare faţă de inactivarea acetilcolinesterazei de către organofosfaţi.
Aceşti compuşi, avînd în compoziţie atît radicali, cît şi atomi de azot bazic, funcţionează la *p*H-ul biologic atît ca bază, cît şi ca ion de diamoniu.

Schnekenburger, J., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res), *25*, nr. 12, dec. 1975, p. 1853—1858.

LACURI ŞI VOPSELE

Noi primeri anticorosivi. Pe baza concepţiei binecunoscute că acţiunea protecţiei anticorosive depinde în mod esenţial de stratul de fond, respectiv de vopseaua şi pigmentul conţinut în ea, atenţia cercetătorilor a fost îndreptată mult asupra dezvoltării unor calităţi superioare de vopsele de fond. În articol sînt discutate tehnologiile respective, începînd cu clasicile vopsele de ulei de in cu miniu. Atenţie a fost acordată pigmenţilor de cromaţi, molibdaţi şi fosfaţi, ţinînd seama că modul de acţiune a pigmenţilor anticorosivi se bazează în special pe proprietăţile lor pasivizante, inhibante, în procesele electrochimice care s-ar putea desfăşura pe suprafaţa metalului. De asemenea sînt discutate primerii pe bază de pigmenţi de zinc, cu diferiţi lianţi anorganici şi organici.
Sînt apreciate avantajele şi dezavantajele diferiţilor primeri anticorosivi

Anisfeld, Y., Farbe Lack, *81*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 1024—1027.

Erori, limite de semnificare şi de toleranţă la controlul calităţii. În articol se discută importanţa „pragului de semnificare" a unei metode de control, înţelegînd prin această noţiune diferenţa între valoarea care trebuie obţinută şi cea obţinută, diferenţă care se poate ivi cu o siguranţă de 95% şi nu întîmplător din cauza unor neexactităţi a metodei de control.
Pragul de semnificare poate fi calculat la metodele atît absolute, cît şi relative, aplicate pentru stabilirea devierilor standard ale unui procedeu de control. Pe exemplul unor controale colorimetrice se arată cum studiul metodei de control sub aspectul „analizei varianţelor" poate interveni la stabilirea abaterilor. Studiul metodei de control, sub aspectul „sintezei varianţelor" permite găsirea celor mai bune căi de control.
În final se discută, ca exemplu, măsurile care trebuie luate pentru un produs impus cu anumite caracteristice, ţinînd seama de neexactitatea procedeului de control.

Gall, L., Farbe Lack, *81*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 1015—1024

PETROCHIMIE

Noi materii prime pentru obținerea unui cocs cu caracteristici superioare. S-a stabilit experimental posibilitatea producerii unui cocs de calitate superioară prin carbonizarea rășinilor și a uleiurilor de piroliză rezultate din procesul tehnologic de producție a etilenei din petrol. Atît în cazul valorificării rășinilor cît și a uleiurilor, la temperaturi cuprinse între 450 și 600°C, se obține o cantitate de cocs de 25—30% în greutate în raport cu materia primă. Cocsul obținut are un conținut redus în sulf, fiind o materie primă valoroasă pentru producerea carburii de siliciu, a electrozilor metalurgici și a grafitului.

Popl, M., Havel, Z. și Mostecký, J., Chem. Prům., *25*, nr. 9, srept. 1975, p. 469—472.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea invers potențiometrică cu electrod carbon—sticla rotativ a Pb și Cd în combinațiile organice ale staniului. Conținutul de Pb și Zn din combinațiile organice ale staniului, folosite la stabilizatori de PVC din foliile pentru ambalarea produselor alimentare este limitat la maximum 30 p.p.m. Pentru a elimina interferența staniului rămas în reziduul obținut după calcinare și volatilizare, a fost realizat un electrolit cu 0,4 mol,/1 KCl și 0,1 mol/1 HCl.
Acest electrolit folosit în celule dotate cu electrod rotativ permite obținerea unor vîrfuri de potențial clare, E_p(Cd) = =—0,76 V și E (Pb) = 0,53 V.
Limita de detecție, calculată prin criteriul 3 σ, este de 1 p.p.m. Metoda a fost verificată pe probe de la di-*n*-octil-stamin oxid și di-*n*-octil-estaniu-bis(2-etilhexiltioglicolat).

Geissler, M., Schiffel, B., și Kuhnhardt, C., Z. Chem, nr. *15*, nr. 10, 1975, p. 408—409.

Dozarea automată a sulfului. Noua metodă de dozare automată a sulfului aflat la diferite stări de oxidare în substanțele organice sau anorganice prevede ca element principal înlocuirea fazei de absorbție și titrare prin măsurători conductometrice. Detectorul de conductivitate lucrează cu heliu drept gaz purtător și gaz de referință. Cele patru spirale, celulele de măsură și de referință sînt legate în puncte de compensație. În momentul apariției unei diferențe în compoziția gazelor ce parcurg celula de măsură și cea de referință, apare o diferență de tensiune proporțională cu conținutul de sulf. Cuptorul de combustie folosit în noul procedeu este dotat cu un tub ceva mai lung decît cel folosit în mod uzual și permite introducerea unei umpluturi de oxid de cloroform în zona de combustie și a unei umpluturi de clorură de calciu la capătul de ieșire a gazelor din cuptor. Între tubul de reducere și cel de combustie se află un tub U cu 8-oxihidrochinolină și un tub cu oxid de argint încălzit la 200—240°C pentru reținerea SO_2. Prin adoptarea unui terminal numeric cu calculator, noul sistem permite exprimarea rezultatelor în procente ponderale. Durata unei analize este de 13 minute.

Kunze, W., Chem. Labor Betrieb, nr. 11, noiemb. 1975, p. 434—435.

Determinarea acizilor alchilarsenici în pesticide și în probe din mediul înconjurător prin cromatografia de gaze cu un sistem de detecție spectrometric cu emisie de microunde. În ultimii ani pentru prepararea unor ierbicide, s-au utilizat mult sărurile de sodiu și de amoniu ale acizilor monometilarsonic și dimetilarsinic. Reducerea acestor compuși de către microorganismele din sol duce la liberarea unor arsine de mare toxicitate și volatilitate. Pentru a studia acțiunea acestor ierbicide asupra mediului înconjurător sînt necesare metode analitice sensibile și precise, capabile să determine conținuturi de arsen în cantități de micrograme, ca și forma în care se găsesc. În articol de descrie o nouă metodă analitică, care utilizează cromatografia de gaze, cu un detector sensibil de mare selectivitate bazat pe spectrometria de emisie de microunde. Cu această metodă se pot doza cu exactitate, după reducere cu $NaBH_4$, acizi arsenici în cantități variind de la urme pînă la procente.

Bostik, D. T., Anal. Chem. (London) vol. *47*, nr. 13, noemb. 1975, p. 2145—2150.

Determinarea prin cromatografia de gaze a acizilor fenol-carboxilici și a fenolului. Apele reziduale de la fabricile de acid salicilic conțin, pe lîngă acid salicilic, acid 4-hidroxibenzoic, acid 4-hidroxiizoftalic și fenol. Acești compuși sînt extrași din apele reziduale acide, cu dietileter. Extractul se metilează cu diazometan și se analizează prin cromatografie, de gaze, după adăugarea esterului metilic al acidului benzoic drept standard intern.
Metoda de determinare prin cromatografie de gaze poate fi aplicată și pentru controlul calitativ al acidului salicilic.

Kupfer M. și Lorenz., D. Z. Chem. Leipzig nr. 11, noiemb. 1975, p. 450—451.

Determinarea analitică a cloralcanilor din producția alchilbenzenilor sulfonați. Se prezintă datele analitice comparative obținute prin metoda cromatografiei de gaze și prin metoda bazată pe absorbție cu indicator fluorescent privind determinarea cloralcanilor — materie primă pentru producerea alchilbenzenilor sulfonați. Rezultatele ambelor metode sînt comparabile prin valorile pe care le dau privitor la conținutul de *n*-alcani nereacționați în materia primă clorurată. În plus, metoda bazată pe absorbție cu indicator fluorescent permite și determinarea cantitativă a mono- și policlorderivaților din masa de reacție. Prin combinarea celor două metode analitice cercetate se poate realiza un control rapid și precis al procesului tehnologic de producere a alchilbenzensulfonaților.

Weidenhoffer, Z. și Hala, S., Chem. Prům., *25*, nr. 9, sept. 1975, p. 472—475.

O nouă metodă pentru colectarea și separarea mercurului metalic și a compușilor organomercurici din aer. Pe baza încercărilor efectuate în laborator s-a ajuns la o metodă simplă de colectare și separare a mercurului din aer. Mercurul metalic este amalgamat pe diferite metale și separat astfel de mercurul conținut sub forma unor compuși organici ca dimetilmercur sau clorura de metilmercur. Din încercări reiese că, în afară de aur, argintul și cuprul rețin cantitativ mercurul metalic. Mercurul sub forma combinațiilor organice amintite arată o afinitate puternică pentru aur și mai slabă pentru paladiu și platină. Aerul impurificat este trecut întîi peste un colector din Ag care reține mercurul metalic și apoi peste un colector din Au, care reține combinațiile organice ale mercurului. Mercurul reținut de cele două colectoare este dozat apoi prin absorbție atomică fără flacără.

Henriques, A. și Isberg, J., Chemica Scripta, *8*, nr. 4, 1975 p. 173—176.

Analiza urmelor de metale în petrol: Determinarea urmelor de beriliu în petrol și produse petroliere prin absorbție atomică cu vaporizare caldă. Toxicitatea beriliului a impus stabilirea unor limite de concentrare în atmosferă. În legătură cu aceasta s-a pus problema studiului conținutului de beriliu în petrol și produse petroliere.
Articolul descrie două metode de determinare a beriliului în petrol cu ajutorul absorbției atomice, în cantități de ordinul ng/g(ppb). Una din metode utilizează aparatul de tip Varian-Techtron Model CRA-63 cu Carbon Rod Atomizor, limita de detecție fiind 10 ng Be/g, iar cealaltă folosește un aparat de tip Perkin Elmer Model HGA-70 cu Graphite Furnace Atomizor, limita de detecție fiind de 1,0 ng Be/g.

Robbins, W. K., Anal. Chem. (London) *47*, nr. 13. noiemb, 1975, p. 2095—2100.

Determinarea argintului în roci prin activare cu neutroni. În articol este descrisă o metodă de dozare a cantităților mici de argint din roci cu ajutorul activării cu neutroni. Pentru a îndepărta elementele care ar interfera determinarea, argintul este separat, după iradiere, cu ajutorul unei rășini schimbătoare de ioni, specifică pentru metalele nobile (Srafion NMRR). Proba geologică este lăsată la iradiere timp de 100 de ore, iar soluția în acid azotic este trecută apoi pe coloana schimbătoare de ioni, unde argintul, este reținut. Izotopul cel mai indicat pentru dozarea prin activare cu neutroni este ^{110} Ag, cu un timp de înjumătățire de 255 zile. S-a folosit un detector coaxial de Ge (Li) de 56 cm^3.

Determinări efectuate pe probe standard de roci au dat rezultate mulţumitoare.

Nadkarni, R. A. şi Morrison, G. H., Anal. Chemi., (London) *47*, nr. 13, noiemb. 1975, p. 2285—2286.

Analiza izotopică precisă a plumbului în cantităţi de picomoli şi subpicomoli. Se descrie o metodă microanalitică de separare a plumbului şi uraniului şi dozarea acestora. Separarea are loc pe microcoloane schimbătoare de anioni şi de cationi, iar dozarea se efectuează cu ajutorul spectrometriei de masă cu diluţie izotopică. Metoda permite dozarea precisă a plumbului şi uraniului în cantităţi de 10^{-12}—10^{-13} moli în probe de minerale, fără contaminare. Procedeul a fost aplicat pe probe de 0,2 mg feldspat lunar, conţinînd 2,5 p.p.m. Pb şi 1 p.p.m. U.
Este posibilă extinderea metodei propuse la determinarea şi a altor metale grele.

Tera, F., şi Wasserburg, G. J., Anal. Chem. (London), *47*, nr. 13, noiemb. 1975, p. 2214—2220.

Separarea cromatografică a 49 ioni metalici pe hîrtie de antimoniat de staniu. Hîrtia de antimoniat de staniu poate servi la realizarea unor separări dificile de ioni, folosindu-se sisteme adecvate, cum sînt sistemul dimetilsulfoxid (DMSO)—acid azotic, acid azotic—apă etc. Dintre separările importante se pot cita: Cs^+ - K^+ şi Sm^{3+} - Pr^{3+} în DMSO pur; Nb^{5+} - VO^{2+} în DMSO—HNO_3GM (1:1); Tl^{4+} - VO^{2+} în DMSO - HNO_3 0,5M (1:1); Ba^{2+} - K^+ - Sr^{2+}, Ba^{2+} - Cs^+ — Mg^{2+} şi Ca^{2+} - Sr^{2+} în DMSO—HNO_3 0,1 M. Timpul de developare este, pentru fiecare caz în parte, de două ore. Rezultatele prezintă o excelentă reproductibilitate.

Qureshi, M. şi Varshney K. G. Anal. Chem. (London), *47*, nr. 9, aug. 1975, p. 1520—1524.

O nouă metodă de determinare aproximativă a potenţialului redox a radicalilor produşi prin radioliza ^{60}Co-γ. Puterea reducătoare a radicalilor cu viaţă scurtă poate fi urmărită prin reacţia lor cu acceptori de electroni a căror potenţial redox este cunoscut. În acest scop se folosesc electroliţi eteropolari de molibden şi wolfram. Reacţia de reducere a acestor substanţe se desfăşoară în trepte, generînd combinaţii eteropolare corespunzătoare de culoare albastră, pînă în momentul în care următoarea treaptă de reducere este mai puternic negativă decît potenţialul radicalului. Metoda a servit la determinarea potenţialului redox a unor alcooli şi radicali ai acizilor organici.

Papacostinou, E., Anal. Chem. (London), *27*, nr. 9, aug. 1975, p. 1592—1595.

APE REZIDUALE. POLUARE

O nouă metodă pentru distrugerea cianurilor din ape reziduale. Se propune o nouă metodă pentru distrugerea cianurilor alcaline din apele reziduale provenite din producţia acrilonitrilului, bazată pe reacţia:

$$NaCN + 2\ H_2O \rightarrow NaCOOH + NH_3$$

Hidroliza cianurilor se realizează sub presiune, în soluţii alcaline ($pH = 10$), la temperaturi de 150—190°C. Pentru alcalinizare se pot folosi NaOH, $Ca(OH)_2$ sau Na_2CO_3. La temperatura de 190°C, după 15 minute de tratare a apelor reziduale, conţinutul de cianură se reduce de la 87 mg/l la circa 1 mg/l. Noul procedeu constituie obiectul unui patent.

Kupiec, S., Danilczyk, N. şi Fajczak, M., Przem. Chem., *54*, nr. 11, noiemb. 1975, p. 656—658.

Cinetica îndepărtării produselor petroliere din sistemele biologice de purificare a apelor. În decursul ultimilor ani au căpătat o mare extindere sistemele biologice de purificare a apelor reziduale. În cazul apelor reziduale din industria petrolului, se utilizează, cu rezultate bune, diferite tipuri de nămoluri activate biologic. S-a stabilit experimental că petrolul şi unele fracţii petroliere sînt biodegradabile pînă în momentul cînd încărcarea specifică a materialului activat cu fracţiile respective nu depăşeşte 0,06 kg/kg 24 ore. Din această cauză este necesar ca apele reziduale petroliere, înainte de a fi introduse în sistemele de purificare biologică, să fie trecute prin separatoare de ulei.

Grünwald, A., Ropa Uhle, nr. 10, oct. 1975, p. 568—579.

Plutoniul devine suspect. Plutoniul este privit de unii cercetători ca elementul viitorului în domeniul obţinerii energiei nucleare. Plutoniul-239 ia naştere în toate reactoarele nucleare din izotopul uraniu-238. Statistic, în 1975, reactoarele nucleare din lume au produs 25 000 kg plutoniu. Această cantitate poate creşte de mai multe ori prin punerea eventuală în aplicare a reactoarelor supercritice (regeneratoare). Se atrage atenţia asupra pericolului prezentat de cantităţile mari de plutoniu, ţinînd seama în primul rînd de posibilitatea utilizării lui ca armă atomică. Trebuie să se aibă în vedere de asemenea, enorma toxicitate, ca şi intensitatea radiaţiilor. De aceea se recomandă să se reducă pe cît posibil producerea plutoniului. Cercetările viitoare ar trebui îndreptate spre fuziunea nucleară şi asupra posibilităţilor de utilizare a energiei geotermice şi solare.

Vogt, H. H., Chem. Labor Betrieb, nr. 12 dec. 1975, p. 473—474.

DIVERSE

Cercetarea la stabilitate a unor produse farmaceutice. I. Încercări preliminare şi de stress. Se descrie o schemă care permite urmărirea unui nou produs. Ea cuprinde încercările preliminare, screening-ul pentru alegerea reţetei şi încercările stress de cinetică de reacţie. Testele preliminare asupra ingredientului activ dau indicaţii cu privire la amestecurile model de ingredient activ şi ingrediente auxiliare. În continuare sînt cercetaţi factorii tehnologici care influenţează stabilitatea. Urmează prima fază de preparare a produsului farmaceutic, în care sînt analizate cercetările de stabilitate şi fixată reţeta definitivă. Datele respective sînt bazate pe cinetica de reacţie combinată cu statistică şi cu tehnici analitice. Ele furnizează indicaţiile pentru condiţiile optime ale procesului. Procedura este exemplificată pe diferite produse în tablete şi fiole.

Grimm, W., Pharm. Ind., *37*, nr. 10, oct. 1975, p. 815—825.

Ambalaje perfect igienice. Pe baza unui vast studiu cu privire la stadiul actual al ambalajelor folosite în industria farmaceutică se trag o serie de concluzii referitoare la măsura în care ambalajele folosite în industria farmaceutică sînt contaminate microbian, prezenţa de germeni patogeni şi dacă există ambalaje mai periclitate.

Lürding, G., Pharm. Ind., *37*, nr. 11 a, noiemb. 1975, p. 950—955.

Sticle cu depuneri superficiale. Procedeul imersiei şi posibilităţi de utilizare. S-a pus la punct o metodă de imersie prin care sticla poate fi acoperită cu un strat subţire din diferite combinaţii, în special oxizi. Din oxizii mai des utilizaţi sînt oxizii de siliciu şi de titan. Se utilizează de asemenea oxizi de Th, Al, Zr, Sb, In, Cd, iar pentru cazuri speciale, filtre absorbante din oxizi de Fe, Cu, sau Co.
Cu această metodă se pot obţine filtre de reflexie a razelor calorice la lămpile cu wolfram, oglinzi cu lumină rece, oglinzi cu reflexie selectivă (oglinzi dichroice), sticle nereflectante, absorbante, filtre de conversie, oglinzi auto şi altele.

Hussmann, E., Chem. Labor Betrieb., dec. 1975, p. 463—466.

* * *

recenzii

* * * Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Science. **Lucrările conferinței internaționale de chimie coloidală și de fizico-chimia suprafețelor,** 15—20 septembrie 1975, Budapesta. Vol. I, editat de E. Wolfram, Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1975, 776 pag.

Conferința a fost organizată de IUPAC la Budapesta, între 15 și 20 septembrie 1975, și a avut ca scop prezentarea celor mai recente lucrări efectuate în domeniul chimiei coloidale și a agenților de suprafață. Volumul I editat de Academia de Științe din R.P.U. cuprinde articolele prezentate la conferință, urmînd ca în volumul II să apară discuțiile și completările făcute în timpul lucrărilor.

La conferință s-au prezentat 130 de lucrări din 22 de țări participante, printre care U.R.S.S., S.U.A., Franța, Anglia, R.D.G., România, R.F.G., Australia, India, Japonia, ș.a.

Lucrări deosebit de valoroase, au pus în evidență progresele făcute în acest domeniu. Tematica foarte largă a permis prezentarea de lucrări din domenii de activitate variate, dar care au la bază fenomene specifice chimiei coloidale, cum ar fi adsorbția la interfața solid/gaz, solid/lichid, udarea, structura sistemelor disperse, micelarizarea etc. Comunicările prezentate au evidențiat larga aplicare a chimiei coloidale în domeniul polimerilor, al catalizatorilor, al pigmenților, al schimbătorilor de ioni, al chimiei farmaceutice, al analizelor ș.a.

Volumul cuprinde următoarele capitole:

I. Fizico-chimia suprafețelor

1. Structura superficială și chimia suprafețelor solidelor; 2. Adsorbția la interfața solid/gaz și solid/lichid; 3. Udarea; 4. Filme lichide; 5. Adsorbția polimerilor; 6. Adsorbția agenților de suprafață.

II. Sisteme disperse

1. Formarea sistemelor disperse; 2. Stabilitatea și structura sistemelor disperse; 3. Fenomene electrice; 4. Reologie; 5. Geluri.

III. Agenți de suprafață, filme monomoleculare, spume

1. Micelarizare și fenomenele legate de micelarizare; 2. Filme monomoleculare și spume; 3. Interacțiuni moleculare.

IV. Aplicații și metode

1. Aplicații; 2. Metode.

Ținînd cont de caracterul multidisciplinar și interdisciplinar al chimiei coloidale și al aplicării agenților de suprafață și implicit al comunicărilor prezentate, este destul de dificil ca în cadrul unei recenzii să se prezinte echilibrat articolele care se apreciază a fi interesante.

În cele ce urmează se redau rezumatele cîtorva din lucrările valoroase sub aspectul aplicării în practica de laborator sau industrială.

Comportarea la interfață ulei/apă și aer/apă a β-apo-8′-carotenal. Maria Tomoaia, Anca Ioanete, E. Chifu —R.S.România. Studiul pigmenților carotenoidici în filme prezintă interes deoarece aceste substanțe sînt componenți ai membranelor biologice, filmele lor putînd fi considerate ca modele simplificate ale membranei. Autorii au studiat comportarea trans-β-apo-8′-carotenal ($C_{30}H_{40}O$) la interfața ulei/apă și aer/apă, prin măsurarea tensiunii interfaciale și a tensiunii superficiale a soluției de β-apo-8′-carotenal în benzen. Filmele monomoleculare la interfața aer/apă au fost studiate cu ajutorul izotermelor de compresie (presiunea de suprafață π — suprafața A). Izotermele de compresie (și anume regiunea liniară a pantelor la presiuni mari) au fost utilizate pentru o estimare a modulului de compresie a suprafeței — în cazul filmelor interfaciale și a filmelor monomoleculare la interfața aer/apă. Valorile ridicate ale suprafețelor limită obținute pentru β-apo-8′carotenal, găsite și în cazul altor carotenoide, au fost corelate cu prezența nucleelor iononice și cu ale grupărilor metil. Comparînd valoarea suprafeței limită obținută la interfața benzen/apă (66Å²/moleculă) cu cea obținută la interfața aer/apă (54 Å²/moleculă) rezultă că filmul interfacial este mai etalat decît filmul monomolecular. În ceea ce privește valoarea modulului suprafeței de compresie, ea este mai mică la interfața benzen/aer decît la interfața aer/apă, în primul caz, filmul fiind mai etalat.

Model electric pentru scăderea interfacială a oțelului acoperit cu polibutadienă, Henry Leidheiser, Jr. și Martin W. Kendig, S.U.A. S-a studiat și propus un mecanism pentru coroziunea oțelului acoperit cu polibutadienă bazat pe comportarea electrică, determinîndu-se conductivitatea electrolitului (mediu de 0,5 M NaCl) în porii polimerului. S-a studiat permeabilitatea electrică în funcție de frecvența cîmpului aplicat pentru situații întîlnite în practică: în cazurile oțelurilor acoperite și expuse la coroziunea electroliților.

Cercetări în domeniul compușilor de coordinare de pe suprafața silicaților, Iurii I. Tarasevici, U.R.S.S. În vederea elucidării mecanismului interacțiunii apei cu silicați de tip montmorilonit și vermiculit și anume dependența adsorbției moleculelor polare (apă, alcooli etc.) în funcție de cationii (formele substituite) existenți în stratul superficial al silicaților, s-au determinat spectrele în I.R. pentru diferite forme substituite, de exemplu Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} montmorilonite, pe care s-au adsorbit substanțe polare. Rezultatele obținute au permis elucidarea fenomenului de hidratare a stratului superficial al silicaților și al formării compușilor de coordinare între moleculele polare și cationii de pe suprafața silicaților.

Adsorbția ionilor de fosfat pe hidroxid feric amorf, J. Vanderdeelen și L. Baert, Belgia. Determinările calorimetrice ale căldurii dezvoltate la adsorbția fosfatului pe un hidroxid feric amorf și datele analitice obținute (influența *p*H-ului asupra adsorbției) au permis elucidarea interacțiunii fosfaților cu hidroxidul feric.

Adsorbția din soluție și sedimentarea montmorilonitelor organofile, F. Szanto, I. Decany și L. G. Nagy, R. P. Ungară. Lucrarea prezintă rezultatele studiilor efectuate în domeniul bentonitelor organofilizate (lipofilice). Studiile efectuate în special pe montmorilonite tratate cu agenți de suprafață cationici — și anume cu clorură de hexadecilpiridiniu — au dus la o serie de rezultate de importanță teoretică și practică în domeniul sedimentării. modificărilor reologice și adsorbției de lichid pe suprafețele gonflate și negonflate ale adsorbanților.

Formarea și structura legăturilor la interfața solid/vapori, I. Paszli, R. P. Ungară. Scopul lucrărilor întreprinse a fost, să se stabilească condițiile în care forțele van der Waals ce acționează la interfața solid/vapori pot fi determinate utilizînd căldura de imersie solid/lichid și datele de adsorbție solid/gaz.

Studii privind udarea suprafețelor bogate în grupări metil și inele benzenice de către soluții de agenți de suprafață neionici polietoxilați cu lanțuri omogene N. Ueno, K. Tsubaki și K. Meguro, Japonia. În vederea completării datelor existente privind udarea suprafețelor solide și a polimerilor cu agenți de suprafață, autorii au studiat — prin măsurători ale unghiului de contact și ale tensiunii superficiale critice — udarea unor suprafețe formate din 39 straturi monomoleculare de stearat de bariu acoperite cu două tipuri de polimeri (polivinilbenzal cu conținut diferit de grupări benzal). Agenții de suprafață folosiți au fost polietilenglicol-*n*-dodecileteri omogeni din punct de vedere al distribuției moleculare și anume cu $n = 5, 6, 7, 8, 9$ și 10. În paralel s-au făcut aceleași determinări și pentru *n*-alcani. Datele obținute au arătat, creșterea treptată a cos θ cu creșterea concentrației și cu descreșterea tensiunii superficiale pînă la concentrația critică micelară și se apropie de o valoare constantă caracteristică pentru fiecare agent de suprafață la concentrații peste concentrația critică micelară.

Influența agenților de suprafață preadsorbiți asupra udării polimerilor, E. Wolfram și E. Boross-Varga., R. P. Ungară. În continuarea lucrărilor privind udarea politetrafluoretilenei și polietilentereftalatului de către soluțiile de agenți de suprafață ionici, autorii articolului de față au studiat comportarea la udarea cu lichide pure a suprafețelor polimerilor pretratate cu agenți de suprafață cationici și anionici. S-a constatat că unghiurile de contact ale lichidelor testate nu se modifică pe suprafața de teflon tratată cu agenți de suprafață cationici sau anionici, indicînd că aceștia nu se adsorb pe suprafața de teflon.

Unele modificări ale suprafețelor pigmenților cupru-ftalocianinici, A. Lörinc și K. Steryopoulos, R. P. Ungară. Cercetările au urmărit mărirea udării pigmenților cupru-ftalocianinici cu ajutorul adsorbției de agenți de suprafață anionici și cationici în vederea îmbunătățirii dispersiei în apă a pigmenților respectivi. Rezultatele au condus la sta-

bilirea condiţiilor necesare măririi udării precum şi la elucidarea mecanismului de adsorbţie a agenţilor de suprafaţă pe suprafaţa pigmenţilor.

Stabilitatea filmelor de lichid pe suprafeţele hidrofobe de cuarţ, H. J. Schulze, R. D. Germană. Întrucît stabilitatea filmelor de lichid pe suprafeţele solide prezintă importanţă practică pentru proprietăţile de dispersie şi udare, autorul acestei lucrări a studiat stabilitatea filmelor de clorhidrat de dodecilamină pe suprafeţe de cuarţ, obţinînd rezultate importante pentru domeniul flotaţiei, pentru udarea sticlelor folosite în optică şi pentru domeniul silicozelor.

Adsorbţia mixtă a agenţilor de suprafaţă ionici şi neionici pe cărbune activ, M. J. Schwuger şi H. G. Smolka, R. F. Germania.
Deoarece în multe domenii de aplicare ale agenţilor de suprafaţă aceştia se găsesc în amestec, autorii lucrării au studiat comportarea din punct de vedere al adsorbţiei pe cărbune activ a amestecului de para-octilfenol-poliglicoleter cu 7—12 grupări oxietilenice şi *n*-dodecilsulfat de sodiu.

Rolul barierei structural-mecanice în stabilitatea emulsiilor de tip apă-ulei, L. Mihin, S. Salît, L. Ognieva, E. Feodorova şi I. Cazacova, U.R.S.S.
Conform studiilor lui P. A. Rebinder stabilitatea mare a emulsiilor concentrate se datoreşte apariţiei unei bariere structural-mecanice la interfaţă de forma unui film de adsorbţie-difuzie, film care previne agregarea şi coalescenţa picăturilor. În scopul elucidării aspectelor practice privind aplicarea emulsiilor concentrate ca noroaie de foraj, autorii au studiat mecanismul de acţionare a diferiţilor componenţi asupra formării şi stabilităţii emulsiilor.

Influenţa agenţilor de suprafaţă asupra formării şi proprietăţilor unor coloizi anorganici, R. Despotovici, N. Filipovici-Vincetovici ş.a., R. S. F. Iugoslavia. Agenţii de suprafaţă ionici acţionează puternic asupra coloizilor de iodură de argint în medii apoase cauzînd schimbări în proprietăţile sistemului datorită unei dependenţe complexe a stabilităţii coloidale de mărimea cristalelor, mobilitatea electroforetică şi de capacitatea de adsorbţie a iodului în funcţie de concentraţia agenţilor de suprafaţă. În scopul explicării corelaţiei între fenomenele enumerate anterior s-au elaborat studii asupra interacţiunii nitratului de *n*-dodecilamoniu şi soluţiilor de iodură de argint în stare născîndă cu ajutorul microscopiei electronice, turbidimetriei, spectrofotometriei, difuziei cu raze X. Rezultatele cercetărilor au pus în evidenţă prezenţa proceselor de adsorbţie, floculare şi cristalizare.

Cercetări electro-reologice în domeniul suspensiilor, Dardai, Z. şi Magyarits, A., R. P. Ungară. În multe cazuri suspensiile apoase sînt utilizate în cîmpuri electrice, cum ar fi, de exemplu, procesul de vopsire electroforetic.
În scopul elucidării unor aspecte legate de stabilitatea suspensiilor, autorii lucrării au studiat dependenţa vîscozităţii suspensiilor apoase într-un cîmp electric la diferite *p*H-uri ale mediului. S-a lucrat pe un sistem format din pigment Rutile TiO_2 cu mărimea particulelor variind între 1 şi 3 μm (suspensie preparată în moara cu bile) şi un cîmp electric de intensitate 0,15; 4,5; 6,0 V/cm, *p*H-ul variind între 2 şi 12.

Formarea micelelor în soluţii apoase de agenţi de suprafaţă, Z. N. Markins, O. P. Bovkun ş.a., U.R.S.S. Studiile prezentate în acest articol (care reprezintă continuarea lucrărilor începute de Rebinder) se referă la formarea fazei micelare în situaţia scăderii concentraţiei critice micelare prin introducerea de hidrocarburi (sau alcooli oleofilici) în faza apoasă la diferite temperaturi.

Microemulsii cu emulgatori neionici, J. P. Brown, S.U.A., I. Lapczynska şi S. Friberg, Suedia. Lucrările efectuate în domeniul microemulsiilor au pus în evidenţă influenţa temperaturii asupra schimbării compoziţiei fazei izotropice într-un sistem apă-hidrocarbură-emulgator neionic (polioxietilenalchileter).

RODICA STOICA

* * * Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie. Seltenelemente. Teil C2. Sc, Y, La und Lanthanide. Verbindungen mit H + O, Alkallimetall + O, N sowie die zugehörigen Alkallidoppelverbindungen. 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Gmelin, **Manual de chimie anorganică. Pămînturi rare.** Partea C2, Sc, Y, La şi lantanide. Compuşi cu H şi O, cu metale alcaline şi O, cu N precum şi compuşi alcalini dubli derivaţi, Ed. Springer, ediţia 8-a complet revizuită. Berlin, 1974, 299 pag.
În acest volum materialul este ordonat în trei capitole, numerotate cu 3—5, pentru cele 3 grupe de compuşi menţionaţi în titlul lucrării. Datele care privesc caracteristicile generale ale unei grupe de compuşi sînt prezentate la începutul capitolului respectiv, după care se descrie fiecare compus sau sistem în parte, cu toate amănuntele şi caracteristicile proprii.
În capitolul 3, sînt prezentaţi compuşii scandiului, ytriului, lantanului şi ai lantanidelor cu oxigenul şi cu hidrogenul: hidridoxizii, hidroxizii, (dihidroxizii şi trihidroxizii), oxidihidroxizii şi peroxocompuşii. În paginile destinate hidridoxizilor, se descrie prepararea compuşilor de tip La H_xO, CeH_xO şi PrH_xO, iar în capitolul hidroxizi, studiul menţionează un singur dihidroxid — europiu (II), hidroxid monohidrat, $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ — pentru care se descriu prepararea, însuşirile cristalografice şi proprietăţile chimice. Trihidroxizii de Sc, Y, La şi lantanide sînt trataţi mai pe larg, indicîndu-se prepararea, legăturile şi proprietăţile cristalografice, proprietăţile termice, electrice, magnetice şi optice, reacţiile chimice, activităţile catalitice, comportarea ca agenţi reductori sau de adsorbţie, ca schimbători de ioni etc. Sînt prezentaţi de asemenea şi ionii hidroxocomplecşi ai Ce IV şi Pr IV. Acest capitol este bogat ilustrat cu scheme, curbe şi tabele.
Oxohidroxizii MO(OH) sînt studiaţi după aceeaşi schemă: sînt expuse date valabile pentru toată grupa, apoi prepararea, proprietăţile fiecărui hidroxid de oxid metalic în parte, reţelele de structură etc.
Acest capitol se încheie cu o prezentare generală a peroxocompuşilor pămînturilor rare, arătîndu-se prepararea şi proprietăţile specifice fiecărui peroxid în parte.
În capitolul 4, se tratează despre compuşii oxo şi hidroxometalici alcalini ai elementelor rare. În domeniul compuşilor lantanidelor bivalente cu metale alcaline, s-au făcut cercetări numai pentru $LiEu_3O_4$. Oxometalaţii alcalini ai Se, Y, La şi ai lantanidelor trivalente au compoziţia de forma AMO_2, unde A reprezintă metalul alcalin, iar M = Sc, Y, La sau lantanide trivalente. Oxometalaţii elementelor tetravalente, Ce, Pr, şi Tb, au forma generală de compoziţie A_2MO_3, dar, cînd A = Li, sînt incluşi şi compuşii de tipul A_8LuO_6. La compuşii de tipul $AScO_2$, se menţionează în mod special că stabilitatea, în ceea ce priveşte descompunerea termică în oxizi respectă ordinea: $CsScO_2 < RsScO_2 < LiScO_2 < KScO_2 < NaScO_2$. Urmează descrierea fiecărui compus oxometalic alcalin, formarea, prepararea, proprietăţile cristalografice şi fizice, reacţiile chimice, structura, polimorfia etc. Hidroxometalaţii alcalini ai pămînturilor rare încheie capitolul. Sînt descrişi compuşii Li, Na şi K cu Sc, Y, Nd, Er, şi Lu.
Capitolul 5, ultimul şi cel mai dezvoltat, cuprinde şi cei mai mulţi compuşi; sînt compuşii Sc, Y, La şi ai lantanidelor cu azotul: nitruri (mononitruri, polinitruri, oxidinitruri), imide, amide (diamide, triamide, alcaliytriumamide, alcalilantaamide), azide, hidroxidiazide, nitriţi, nitraţi (compuşi individuali şi compuşi dubli cu nitraţi ai metalelor alcaline, ai amoniului şi ai bazelor de amoniu substituite). Informaţiile sînt ordonate după aceeaşi schemă; caracterizări generale, formarea, prepararea, proprietăţile, întrebuinţările. Textul este ilustrat cu tabele, curbe, diagrame, structuri. O bogată bibliografie de specialitate atestă datele menţionate.

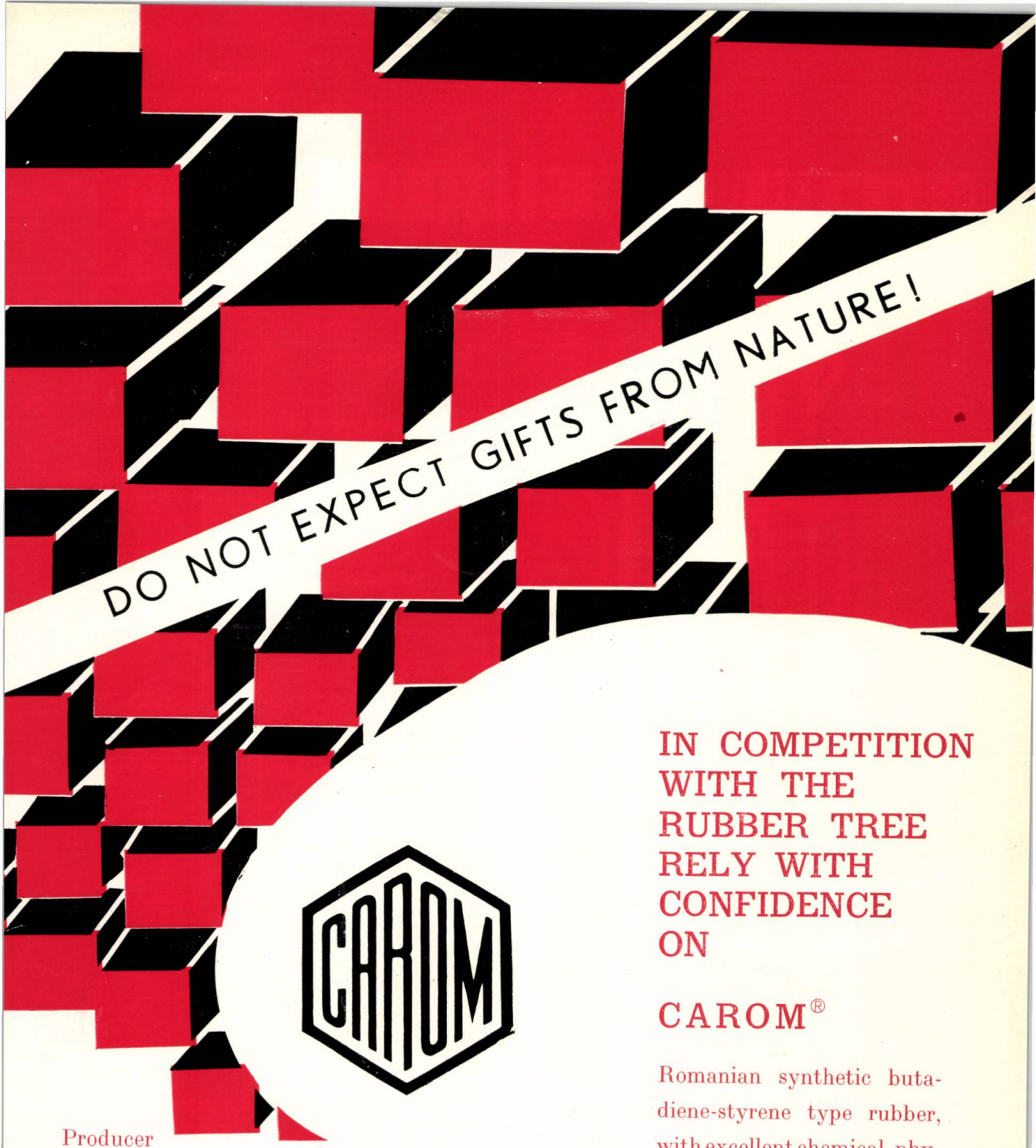
VIORICA ANTOHI

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139 ✦ telefon 49.22.60 ✦ CP 2010 ✦ Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM. Serviciul export—import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304



CAROM

IN COMPETITION WITH THE RUBBER TREE RELY WITH CONFIDENCE ON

CAROM®

Romanian synthetic butadiene-styrene type rubber, with excellent chemical, physical and mechanical properties.

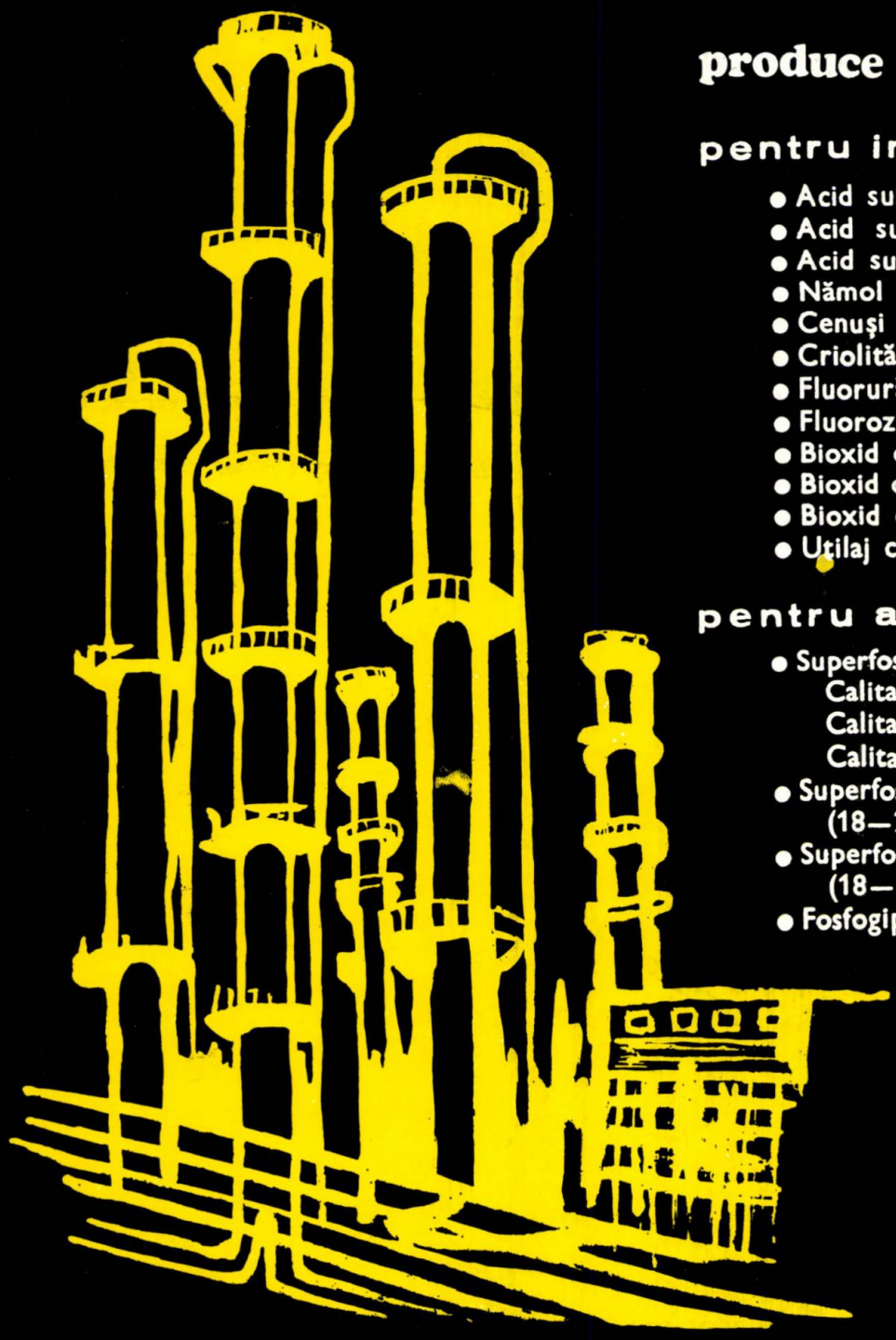
Producer
PETROCHEMICAL
WORKS
BORZEȘTI — ROMANIA

Exporter
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
CABLES:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest—ROMANIA

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

CAROM® 1500,
1502, 1507,
1508, 1712,
1714, 1778

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

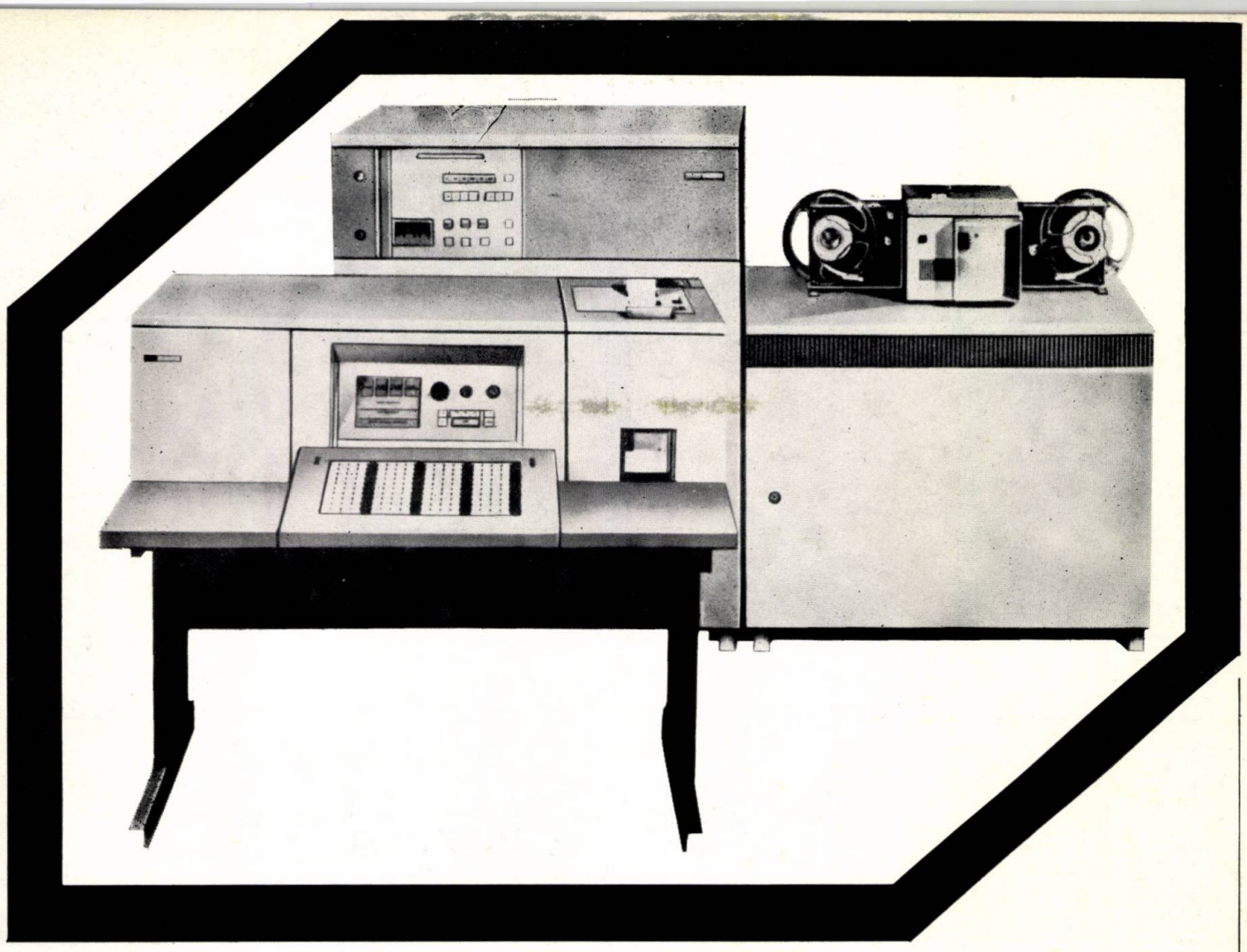
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluorozirconat de potasiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)
- Fosfogips — amendament

CI Ch
NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA



daro 1600

CÎND AVEŢI NEVOIE SĂ COLECTAŢI DATE CU MARE EFICIENŢĂ TEHNICĂ FOLOSIŢI DARO 1600

DARO 1600 reprezintă un sistem semiautomat de colectare a datelor, cu posibilităţi multiple, caracterizat prin:

- Elementele componente: unităţi descentralizate de interogare şi control, situate în locurile de apariţie a informaţiilor, imprimante, echipamente de transmitere;
- Modul de lucru: colectarea manuală sau automată a informaţiilor numerice sau alfa-numerice în imediata apropiere a locului lor de origine (informaţiile introduse se transmit direct unei maşini electronice de prelucrare a datelor, în timp real sau pentru înmagazinare);
- Imprimarea informaţiei introduse sau a răspunsului prelucrat de către calculator.

DARO 1600 este un sistem de colectare a datelor, cu mare randament, cu funcţionare on-line, în diferite configuraţii de utilizare; bineînţeles, acest sistem poate fi cuplat direct cu multe tipuri de maşini de prelucrare electronică a datelor.

Firma noastră vă stă la dispoziţie cu orice fel de informaţii.

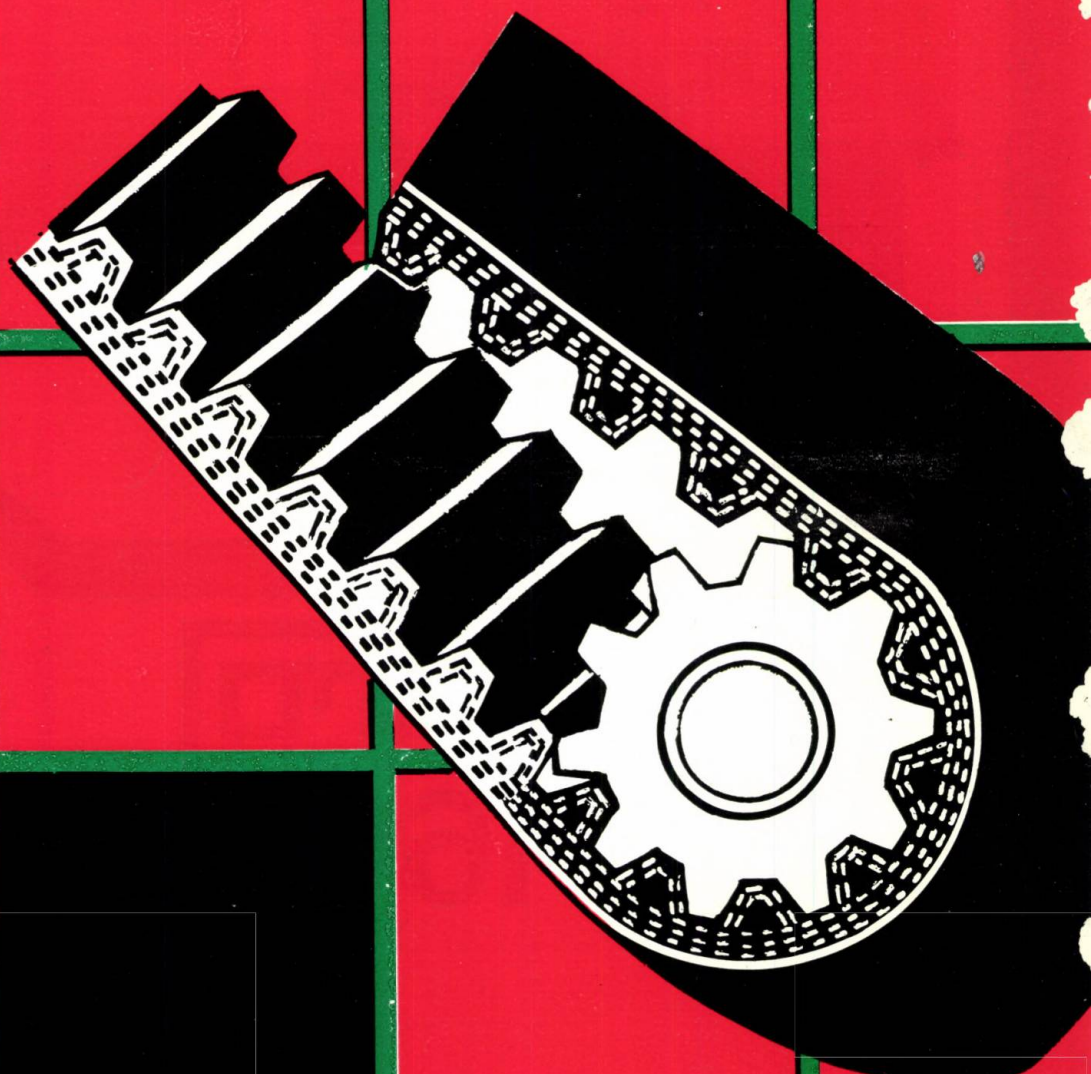
PUBLICOM

Büromaschinen-Export
GmbH Berlin
DDR-108 Berlin,
Friedrichstrasse 61
Republica Democrată Germană

bme

TECHNICAL RUBBER ITEMS

INDISPENSABLE
FOR
INDUSTRY
AGRICULTURE
HOUSEHOLD



Producer

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR RUBBER AND
PLASTICS
PROCESSING
181, Şos. Olteniţei
Bucharest — ROMANIA

Exporter

DANUBIANA
202 A, Spl. Independenţei
Telephone: 49 50 60
Telex: 11489, 11748.
11842 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest—ROMANIA

TUBES and HOSES	with various sizes for low, medium and high pressure
CONVEYER BELTS and V-BELTS	of various types and sizes
OIL-RETAINER RINGS and SEALING ELEMENTS	with high chemical, physical and mechanical qualities
HOUSEHOLD UTENSILS	in a wide range of assortments

THE
ROMANIAN
COSMETICS
INDUSTRY
produces by
the enterprises
MIRAJ · Bucharest
FARMEC · Cluj-Napoca
NIVEA · Brașov
a large assortment of
ORIGINAL
COSMETICS
GEROVITAL H3
PELL-AMAR
PELOX
eye and face creams
tonic lotions
hydrating creams and
emulsions for complexion
hair lotions
shampoos
bath foamings
OTHER COSMETIC PRODUCTS
lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams
PERFUMERY PRODUCTS
· Cologne water
· toilet water
· perfumes
porter : CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; P. O. B. : 525; Telex : 011184 and 011185; Telephone : 16 06 36
Cables : CHIMIMPORTEXPORT Bucharest — ROMANIA

CHIMIA ROMÂNEASCĂ
ROMANIAN CHEMISTRY

tibco '76

TÎRGUL INTERNAȚIONAL DE PRIMĂVARĂ PENTRU BUNURI DE CONSUM
BUCUREȘTI * ROMÂNIA 8–15 MAI 1976

1976 JUN 04

INDUSTRIA CHIMICĂ ROMÂNEASCĂ EXPUNE PRIN ÎNTREPRINDERILE SPECIALIZATE DE COMERȚ EXTERIOR „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" ȘI „PETROLEXPORT" O GAMĂ LARGĂ DE PRODUSE:

- COLORANȚI
- LACURI ȘI VOPSELE
- COSMETICE
- SĂPUNURI ȘI DETERGENȚI
- MEDICAMENTE
- FIRE ȘI FIBRE SINTETICE
- ANVELOPE
- ARTICOLE PRELUCRATE DIN MASE PLASTICE ȘI CAUCIUC
- ULEIURI SPECIALE PENTRU PRODUSE COSMETICE ȘI MEDICINALE
- PARAFINĂ ȘI CEREZINĂ

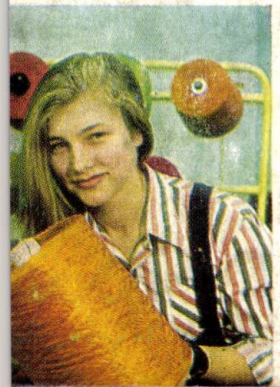
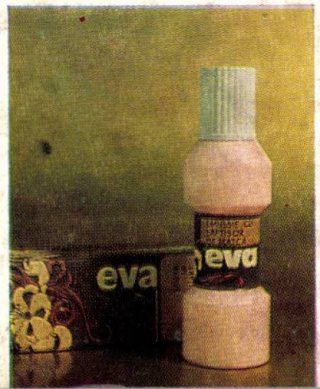
BUNURILE DE CONSUM REALIZATE DE CHIMIA ROMÂNEASCĂ SÎNT EXPORTATE ÎN PESTE 60 DE ȚĂRI DIN LUME

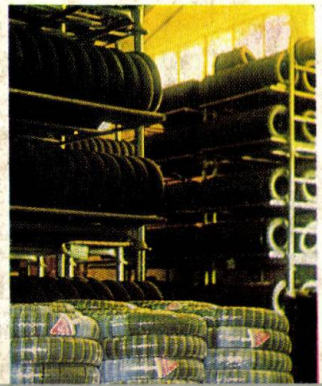
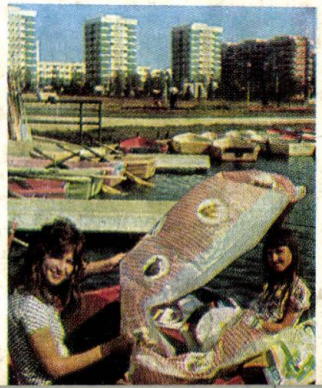
THE ROMANIAN CHEMICALS INDUSTRY EXHIBITS THROUGH THE SPECIALIZED FOREIGN TRADE COMPANIES „CHIMIMPORTEXPORT" . „DANUBIANA" AND „PETROLEXPORT" A WIDE RANGE OF PRODUCTS:

- DYESTUFFS
- PAINTS AND VARNISHES
- COSMETICS
- SOAPS AND DETERGENTS
- MEDICINAL DRUGS
- SYNTHETIC FIBRES AND YARNS
- TYRES
- PLASTICS AND RUBBER MOULDINGS
- SPECIAL OILS FOR COSMETIC AND MEDICINAL PRODUCTS
- PARAFFIN AND CERESINE

THE CONSUMER GOODS PRODUCED BY THE ROMANIAN CHEMISTRY ARE EXPORTED TO UPWARDS OF 60 COUNTRIES THROUGHOUT THE WORLD

INTERNATIONAL SPRING FAIR FOR CONSUMER GOODS
BUCHAREST * ROMANIA 8–15 MAY 1976

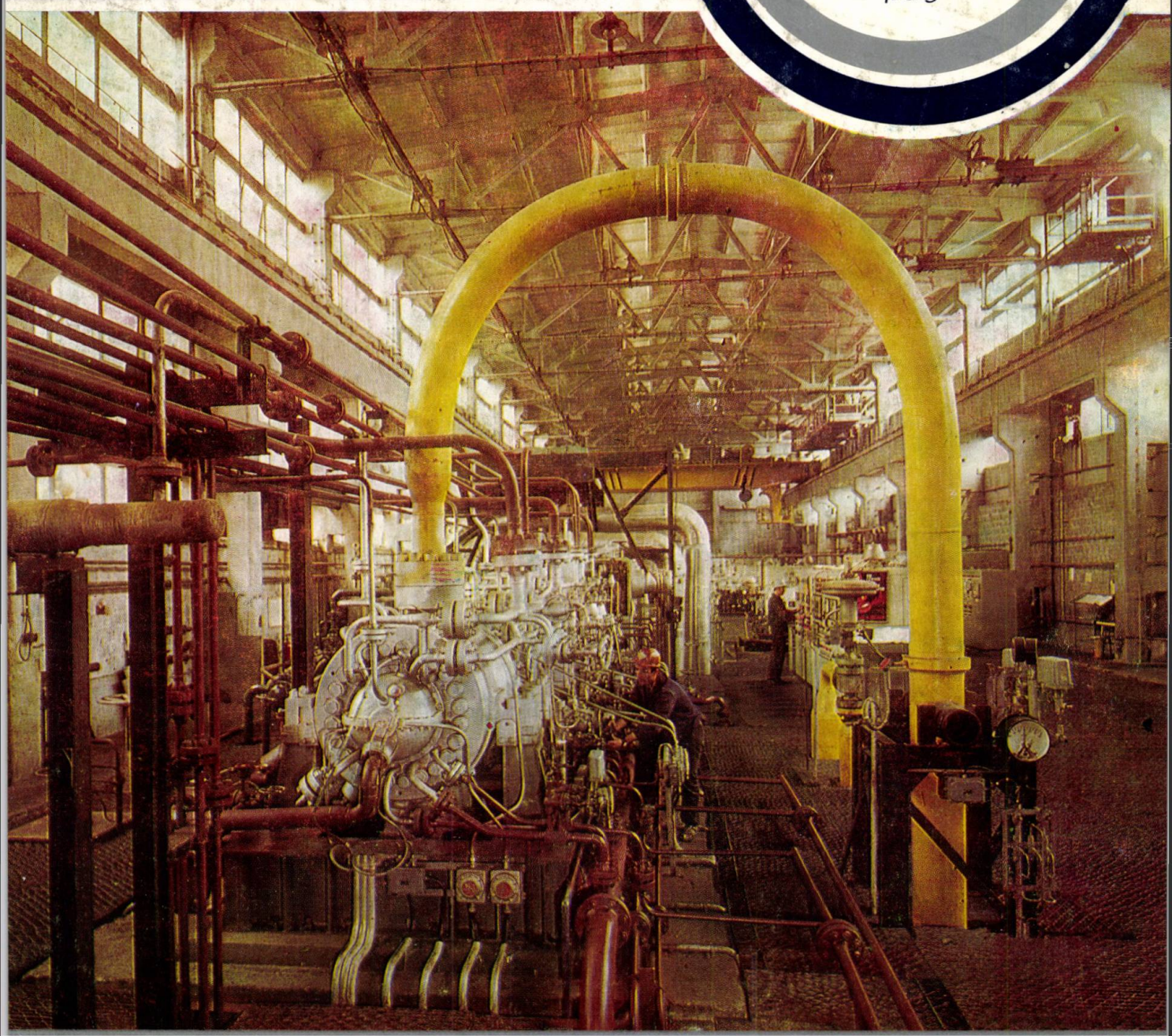



= 1446

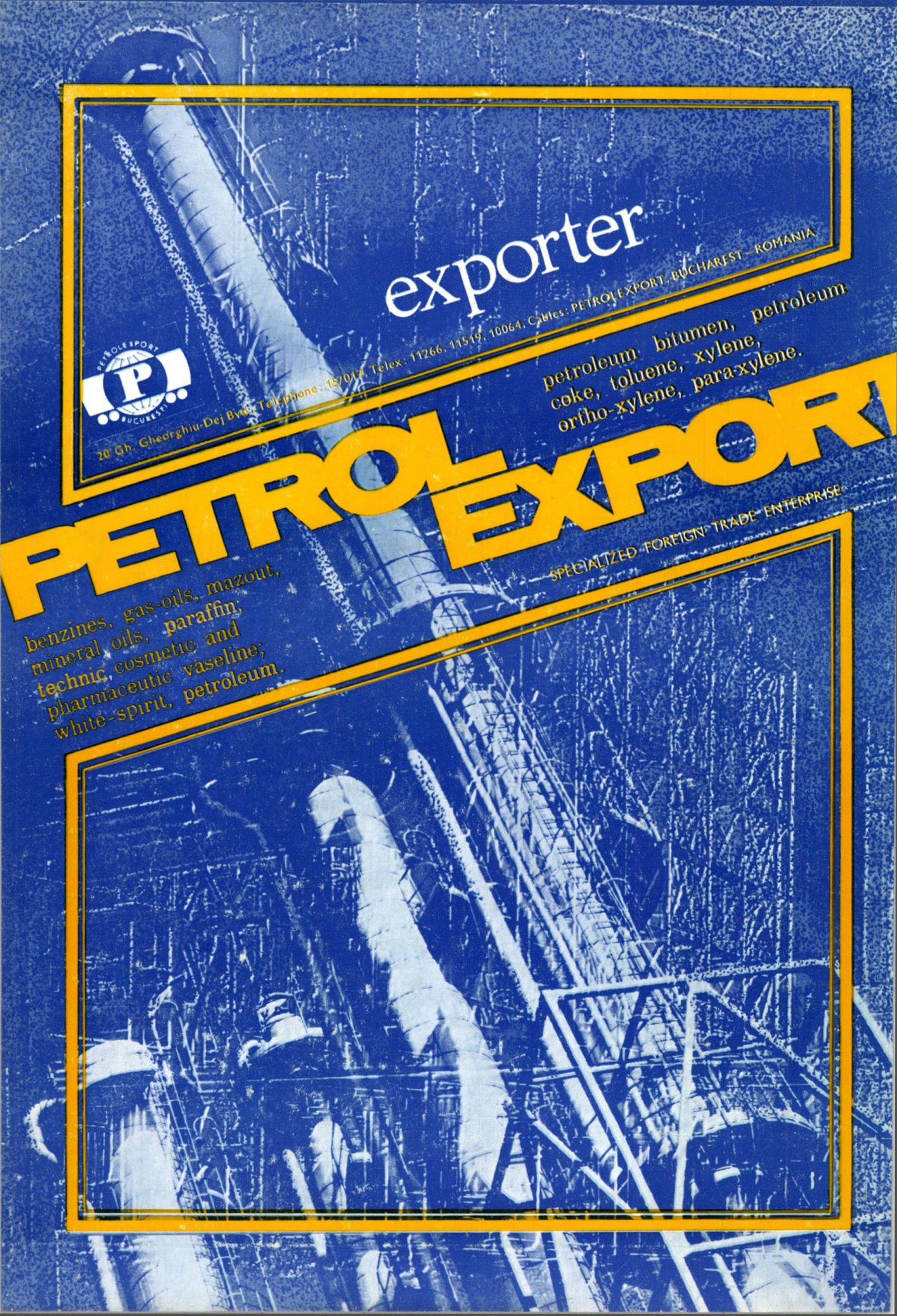
revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

aprilie 1976
4
vol. 27
pag. 277-312



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *


exporter
PETROLEXPORT BUCUREŞTI
20 Gh. Gheorghiu-Dej Bvd., Telephone: 157017, Telex: 11266, 11519, 10064, Cables: PETROLEXPORT, BUCHAREST – ROMANIA
petroleum bitumen, petroleum coke, toluene, xylene, ortho-xylene, para-xylene.
PETROL EXPORT
SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
benzines, gas-oils, mazout, mineral oils, paraffin, technic cosmetic and pharmaceutic vaseline; white-spirit, petroleum.

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

aprilie 1976
4
vol. 27
pag. 277-312

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

* * *

Tovarășa Academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU – membru corespondent al Academiei din Atena. Cuvîntarea tovarășei ELENA CEAUȘESCU 276

F. M. ALBERT și C. BORNAZ
Sinteza unor 1-*terț*-butil-3,5-bis-benziliden-4-piperidone, substituite în nucleul aromatic 279

A. BODOR
Procedeu de scindare a 20-etoxicarbonilhidrazonei la steroizi (scurtă comunicare) 282

A. DRAGANOV și V. PETROVA
Influența unei grupe izolante derivînd de la 1,3,5-triazina-2,4,6-trisubstituită (1) asupra rezistenței la lumină a coloranților cationici cu grupa cuaternară izolată 283

A. MEGHEA și C. PANAIT
Tetrametilbenzidina și unii dintre produșii săi de oxidare cu clorit de sodiu 286

V. M. FARZALIEV, M. LUCA, A. S. ALIEV, F. F. MUGANLINSKII și M. M. GUSEINOV
Studiul eficacității antioxidante a unor derivați ai naftolilor 289

T. MASALSCKY și R. POPESCU
Utilizarea coeficienților de activitate la diluție infinită, în studiul separării hidrocarburilor olefinice și diolefinice 292

V. PETRESCU și S. PETRESCU
Difuziunea clorului gazos în cloruri topite 296

S. LICĂ
Comportarea electrochimică a hemoglobinei în soluții de electroliți 300

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA și I. SOLACOLU
Modelarea matematică a polarizării electrozilor de gaz 304

M. NEAȚĂ-BĂLESCU și I. A. ATANASIU
Considerații privind cinetica reacțiilor redox de electrod 310

L. BADEA
Determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme tehnologice chimice complexe, prin programare dinamică. II 317

V. V. JINESCU și M. BEER
Calculul învelișurilor și corpurilor sferice la funcționarea în condiții de fluaj 323

D. GEORGESCU, V. ROJANSCHI și M. RAMEDER
Microelectroforeza, metodă folosită în cercetarea problemelor legate de alimentări cu apă 330

GH. C. CONSTANTINESCU, R. CĂTUNEANU și C. CONSTANTINESCU
Combinații complexe ale Au(III) cu verde malachit substituit și aplicațiile lor analitice. Sistem: orto-verdenitral — halogenuri-complexe 333

C. LAZĂR, M. LUPU, GR. POPA și C. CRISTESCU
Determinarea spectrofotometrică a osmiului în prezența platinei. XII 338

D. TOLAN, N. MOȘESCU și G. KALMUȚCHI
Determinarea benzenului, a etilbenzenului și a stirenului din atmosferă, prin spectrometrie de absorbție în UV 341

R. F. PAPE și N. PROȘTEANU
Dozarea potențiometrică în mediu neapos a acidului dimetilmalonic și a acidului azotic în amestec 344

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ, C. LITEANU și I. GUSAN
Electrozi-membrane lichizi. VIII. Realizarea și caracterizarea electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv 346

A. VARDUCA, C. LUCA și D. VÎRTOSU
Metode enzimatice de analiză în controlul poluării apelor cu pesticide 350

Perfecționare profesională: Amortizarea fluctuațiilor de concentrație 355
Noutăți pe meridiane 358
Din țările socialiste 366
Documentare 367
Recenzii 282, 303, 316
Brevete 281, 291, 299, 309, 315, 329, 337, 340, 343, 345, 349, 354

COPERTA: Vedere parțială a Combinatului petrochimic — Pitești

CONTENTS

* * *

Acad. Dr. Eng. ELENA CEAUŞESCU – Corresponding Member of the Athens Academy. Speech delivered by Comrade ELENA CEAUŞESCU 276

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

The Synthesis of Some 1-t-Butyl-3,5-bis-Benzilidene-t-4-Piperidones Substituted in the Aromatic Nucleus 279

A. BODOR

A Method for the Scission of 20-Etoxicarbonylhydrazone to Steroids 282

A. DRAGANOV, V. PETROVA

A Study on the Influence of an Isolating Group Deriving from 1,3,5-Triazine 2,4,6-Trisubstituted (1) on the Light-Resistance of Cationic Dyes with Isolated Quaternary Group 283

A. MEGHEA, C. PANAIT

Tetramethylbenzidine and Some of its Oxidation Products with Sodium Chlorite 286

V. M. FARZALIEV, M. LUCA, A. S. ALIEV, F. F. MUGANLINSKII, M. M. GUSEINOV

A Study of the Antooxidizing Efficiency of Some Naphtol Derivates 289

T. MASALSCKY, R. POPESCU

The Use of Infinite Dilution Coefficients in the Study of Olefins and Diolefins Separation 292

V. PETRESCU, S. PETRESCU

The Diffusion of Gaseous Chlorine in Melted Chlorides 296

S. LICĂ

The Electrochemical Behaviour of Haemoglobin in Electrolyte Solutions 300

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

The Mathematical Modelling of Gas Electrode Polarization 304

M. NEAŢĂ-BĂLESCU, I. A. ATANASIU

Considerations on the Kinetics of Electrode Redox Reactions 310

L. BADEA

The Determination of the Optimal Number of Stages of a Complex Chemical Flow Sheet by Dynamic Programming. II 317

V. V. JINESCU, M. BEER

The Calculus of Spherical Covers and Bodies Working under Creep Conditions 323

D. GEORGESCU, V. ROJANSCHI, M. RAMEDER

Microelectrophoresis as a Method used in Studying Problems Connected with Water Supplies 330

GH. CONSTANTINESCU, R. CĂTUNEANU, C. CONSTANTINESCU

Complex Combinations of Au (III) with Substituted Green Malachite and Their Analytical Applications. Complexes Ortho – Greennitral – Halogenides – System 333

C. LAZĂR, M. LUPU, GR. POPA, C. CRISTESCU

The Spectrophotometric Determination of Osmium in the Presence of Platinum. XII 338

D. TOLAN, N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI

The Determination of Benzene, Ethylbenzene and Styrene in Atmosphere Using UV Absorption Spectrometry 341

R. PAPE, N. PROŞTEANU

The Potentiometric Determination in Non-Aqueous Medium of the Dimethylmalonic Acid and the Azotic Acid in Mixture 344

E. HOPÎRTEAN, E. STEFĂNIGĂ, C. LITEANU, I. GUSAN

Liquid Membrane-Electrodes. VIII. The Production and Characterization of the Liquid Nitrate-Selective Membrane-Electrode 346

A. VARDUCA, C. LUCA, D. VÎRTOSU

Enzymatic Analysis Methods in Controlling the Water Pollution by Pesticides 350

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Академик доктор инженер ЕЛЕНА ЧАУШЕСКУ — член корреспондент Афинской Академии. Речь товарища ЕЛЕНЫ ЧАУШЕСКУ 276

Ф. М. АЛБЕРТ, К. БОРНАЗ

Синтез 1-терц-бутил-3, 5-бис-бензилиден-t-4 пиперидонов, субституированных в атоматическом ядре. 279

А. БОДОР

Способ расщепления 20-этоксикаронилгиразона в стероиды. 282

А. ДРАГАНОВ, В. ПЕТРОВА

Изучение влияния изолирующей группы происходящей от 2, 4, 6, тризамещенного 1,3,5 триазина (1) на светопрочность катионных красителей с изолированной кватернарной группой. 283

А. МЕГЯ, К. ПАНАИТ

Тетраметилбензидин и некоторые из его продуктов окисления хлористым натрием. 286

В. М. ФАРЗАЛИЕВ, М. ЛУКА, А. С. АЛИЕВ, Ф. Ф. МУГАНЛИНСКИЙ, М. М. ГУСЕИНОВ.

Исследование противоокисляющей способности некоторых производных нафтолов. 289

Т. МАСАЛСКИ, Р. ПОПЕСКУ

Применение коэффициентов активности при предельном разбавлении в изучении разделения олефиновых и диолефиновых углеводородов. 292

В. ПЕТРЕСКУ, С. ПЕТРЕСКУ

Диффузия газовидного хлора в расплавленных хлоридах. 296

С. ЛИКЭ

Электрохимическое поведение гемоглобина в электролитных растворах. 300

М. МАВРОДИН- ТЭРЭБЫК, И. ОНАКА, И. СОЛАКОЛУ

Математическое моделирование поляризации газовых электродов. 304

М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ, И. А. АТАНАСИУ

В связи с кинетикой электродных редоксных реакций. 310

Л. БАДЯ

Определение оптимального числа стадии комплексной химико-технологической схемы путем динамической программации. II. 317

В. В. ЖИНЕСКУ, М. БЕЕР

Расчет оболочек и сферических тел при работе в условиях ползучести. 323

Д. ДЖЕОРДЖЕСКУ, В. РОЖАНСКИ, М. РАМЕДЕР

Микроэлектрофорез в исследовании вопросов связанных с водопитанием. 330

Г. КОНСТАНТИНЕСКУ, Р. КЭТУНЯЯНУ, К. КОНСТАНТИНЕСКУ

Комплексные соединения Ам (III) с замещенной малахитовой зеленью, и их применения в аналитической химии. 333

К. ЛАЗЭР, М. ЛУПУ, Г. ПОПА, К. КРИСТЕСКУ

Спектрофотометрическое определение осмия в присутствии платины XII. 338

Д. ТОЛАН, Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ

УФ абсорбционно-спектрофотометрическое определение бензола, этилбензола и стирола в воздухе. 341

Р. ПАПЕ, Н. ПРОШТЯНУ

Потенциометрическое определение смесей диметилмало-новой и азотной кислот в водных средах. 344

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ШТЕФЭНИГЭ, К. ЛИТЯНУ, И. ГУСАН

Жидкостные мембранные электроды VIII. Строение и характеристики жидкостного мембранного нитрат-селективного электрода. 346

А. ВАРДУКА, К. ЛУКА, Д. ВЫРТОСУ

Энзиматические методы анализа в контроле загрязнения вод пестицидами. 350

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

* * *

Akademiemitglied, Dr. Ing. ELENA CEAUȘESCU – korrespondierendes Mitglied der Akademie in Athen. Rede der Genossin ELENA CEAUȘESCU 276

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

Synthese einiger im aromatischen Kern substituierten 1-t-Butyl-3,5-bis-Benzyliden-*t* -4-Piperidine 279

A. BODOR

Trennungsverfahren des 20-Etoxycarbonylhydrazons bei Steroiden 282

A. DRAGANOV, V. PETROVA

Untersuchung des Einflusses einiger isolierenden Gruppen, Derivate des 2,4,6-trisubstituierten 1,3,5-Triazins (1) auf die Lichtbeständigkeit der kationischen Farbstoffe mit isolierter Quatenärgruppe 283

A. MEGHEA, C. PANAIT

Tetramethylbenziden und einigeseiner, durch Oxydation mit Natriumchlorit gewonnenen Erzeugnisse 286

V. M. FARZALIEV, M. LUCA, A.S. ALIEV, F.F. MUGANLINSKII, M. M. GUSEINOV

Untersuchung der antioxydierenden Wirksamkeit einiger Derivate der Naphtene 289

T. MASALSCKY, R. POPESCU

Anwendung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in der Untersuchung der Trennung olefinischer und diolefinischer Kohlenwasserstoffe 292

V. PETRESCU, S. PETRESCU

Diffusion des gasförmigen Chlors in geschmolzenen Chloriden 296

S. LICĂ

Elektrochemisches Verhalten des Hemoglobins in Elektrolythenlösungen 300

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Mathematische Modellierung der Polarisation der Gaselektroden 304

M. NEAȚĂ-BĂLESCU, I. A. ATANASIU

Erwägungen in bezug auf die Kinetik der Elektroden-Redoxreaktionen 310

L. BADEA

Bestimmung der optimalen Stadienzahl eines komplexen chemischen Technologieschemas durch dynamische Programmierung. II 317

V. V. JINESCU, M. BEER

Berechnung der sphärischen Körper und Wandungen unter Kaltfluss-Betriebsbedingungen 323

D. GEORGESCU, V. ROJANSCHI, M. RAMEDER

Mikroelektrophorese, in der Untersuchung der in bezug auf die Wasserversorgung stehenden Probleme 330

GH. CONSTANTINESCU, R. CĂTUNEANU, C. CONSTANTINESCU

Komplexe Au-Verbindungen (III) mit substituiertem Malachitgrün und ihre analytische Anwendung. System komplexe Ortho–grünnitral-Halogene. 333

C. LAZĂR, M. LUPU, GR. POPA, C. CRISTESCU

Spektrophotometrischer Nachweis des Osmiums in Anwesenheit des Platins. XII 338

D. TOLAN, N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI

Nachweis des Benzols, Äthylbenzols und Styrols in der Atmosphäre durch UV-Absorbtionsspektrometrie 341

R. PAPE, N. PROȘTEANU

Potentiometrische Bestimmung der Dimethylmalonsäure in wässrigem Medium und der Stickstoffsäure in Gemisch 344

E. HOPÎRTEAN, E. STEFĂNIGĂ, C. LITEANU, I. GUSAN

Flüssige Membranelektroden. VIII. Herstellung und Kennzeichnung der selektiven flüssigen Nitrat-Membranelektrode 346

A. VARDUCA, C. LUCA, D. VÎRTOSU

Enzymatische Analysemethoden in der Kontrolle der Wasserverschmutzung mit Pestiziden 350

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

Acad. Dr. Ing. ELENA CEAUȘESCU – Membre Correspondant de l'Académie d'Athènes. Discour prononcé par la camarade ELENA CEAUȘESCU 276

F. M. ALBERT, C. BORNAZ

La synthèse de certains 1-t-butyl-3,5-bis-benzilidène-*t* 4-pipéridones substituées dans le noyau aromatique 279

A. BODOR

Le procédé de scission de la 20-étoxycarbonylhydrazone aux stéroïdes 282

A. DRAGANOV, V. PETROVA

Etude de l'influence d'un groupe isolant dérivant de la 1,3,5-triazine 2,4,6-trisubstituée (1) sur la résistance à la lumière des colorants cationiques ayant le groupe quaternaire isolé 283

A. MEGHEA, C. PANAIT

La tétraméthylbenzidine et quelques-uns de ses produits d'oxydation avec le chlorite de sodium 286

V. M. FARZALIEV, M. LUCA, A. S. ALIEV, F. F. MUGANLINSKII, M. M. GUSEINOV

Etude de l'efficacité antioxydante de certains dérivés des naphtols 289

T. MASALSCKI, R. POPESCU

L'utilisation des coefficients d'activité à la dilution infinie dans l'étude de la séparation des hydrocarbures oléfiniques et dioléfiniques 292

V. PETRESCU, S. PETRESCU

La diffusion du chlore gazeux dans des chlorures fondus 296

S. LICĂ

Le comportement électrochimique de l'hémoglobine dans des solutions d'électrolytes 300

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Le modelage mathématique de la polarisation des électrodes de gaz 304

M. NEAȚĂ-BĂLESCU, I. A. ATANASIU

Considérations sur la cinétique des réactions redox d'électrode 310

L. BADEA

Détermination du nombre optimum de stades d'un schéma technologique chimique complexe par programmation dynamique. II 317

V. V. JINESCU, M. BEER

Le calcul des enveloppes et des corps sphériques au fonctionnement dans des conditions de fluage 323

D. GEORGESCU, V. ROJANSCHI, M. RAMEDER

La microélectrophorèse en tant que méthode utilisée dans l'étude des problèmes relatifs aux alimentations à eau 330

GH. CONSTANTINESCU, R. CĂTUNEANU, C. CONSTANTINESCU

Combinaisons complexes de l'Au (III) avec du vert malachite substitué et leurs applications analytiques. Sinthese orthovertnitral–halogenures complexes. 333

C. LAZĂR, M. LUPU, GR. POPA, C. CRISTESCU

La détermination spectrophotométrique de l'osmium en présence de la platine. XII 338

D. TOLAN, N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI

La détermination du benzène, de l'éthylbenzène et du styrène de l'atmosphère par spectrométrie d'absorption en U.V. 341

R. PAPE, N. PROȘTEANU

Le dosage potentiométrique en milieu non-aqueux de l'acide diméthylmalonique et de l'acide azotique en mélange 344

E. HOPÎRTEAN, E. STEFĂNIGĂ, C. LITEANU, I. GUSAN

Electrodes-membrane liquides. VIII. La réalisation et la caractérisation de l'électrode-membrane liquide nitrate-sélectif 346

A. VARDUCA, C. LUCA, D. VÎRTOSU

Méthodes enzimatiques d'analyse dans le contrôle de la pollution aux pesticides des eaux 350

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu — membru corespondent al Academiei din Atena

În bogata succesiune a manifestărilor prilejuite de vizita președintelui Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, și a tovarășei Elena Ceaușescu în Republica Elenă, ziua de 26 martie 1976 a înscris un moment semnificativ pentru prețuirea și stima de care se bucură știința românească în Grecia prietenă — conferirea titlului de membru corespondent al Academiei din Atena tovarășei Elena Ceaușescu.

Respectul și considerația de care se bucură peste hotare personalitatea tovarășei academician Elena Ceaușescu și-au găsit expresia, în ultimii ani, în numeroasele titluri ce i-au fost acordate de prestigioase foruri științifice străine. Acum, o altă academie, bine cunoscută, a venit să omagieze, pe această cale, vasta și rodnica activitate pe care o desfășoară tovarășa Elena Ceaușescu pe tărîmul științei.

Ceremonia de la Academia din Atena

Toate acestea au fost relevate pe larg cu ocazia ședinței publice extraordinare care s-a desfășurat la Academia din Atena.

La intrarea impozantului edificiu din centrul capitalei elene, tovarășa Elena Ceaușescu, însoțită de doamna Ioanna Tsatsos, soția președintelui Republicii Elene, și de Constantin Trypanis, ministrul culturii și științelor, a fost întîmpinată de președintele Academiei, Nicolaos Louros, de membrii senatului.

Tovarășa Elena Ceaușescu și doamna Ioanna Tsatsos au fost invitate în sala de festivități a Academiei, unde au venit, pentru a participa la solemnitate, Constantin Papaconstantinou, președintele parlamentului, Evanghelos Averof-Tositsa, ministrul apărării, Iannis Papatheodorou, primarul Atenei, Haralambos Dracopoulos, secretar al C.C. al P.C. din Grecia (interior), Ilias Iliou, președintele E.D.A., A. Stassinopoulos, fost președinte al republicii, P. Kanellopoulos, fost prim-ministru, A. Novas, fost prim-ministru, doamna G. Mavros, soția președintelui Uniunii Centrului Democratic. Au participat deputați, academicieni, un mare număr de profesori universitari, alți oameni de știință și cultură. Erau de față membri ai conducerii unor ministere și instituții centrale. Au fost prezenți, de asemenea, Nikos Kranidiotis, ambasadorul Ciprului, decanul corpului diplomatic, alți șefi de misiuni diplomatice din capitala Greciei.

La sosirea în sală, tovarășa Elena Ceaușescu și doamna Ioanna Tsatsos au fost salutate cu multă căldură.

În deschiderea festivității a luat cuvîntul **președintele Academiei, Nicolaos Louros**, care a spus:

Academia din Atena se simte profund onorată de prezența printre noi a soției marelui om al României, președintele Nicolae Ceaușescu, pe care Grecia are cinstea și bucuria să-i primească în acest moment pe pămîntul său, cu sentimentele cele mai fierbinți de prietenie tradițională.

Această vizită de importanță națională, pe care poporul grec o apreciază la justa sa valoare, ne prilejuiește fericita ocazie de a mulțumi nu numai primei doamne a României, dar și eminentului academician, de a fi binevoit să accepte să ne onoreze cu vizita sa și, de asemenea, de a ne adresa cuvîntul său pentru a lua și noi cunoștință de răsunătoarea

dezvoltare tehnologică românească și, îndeosebi, de prestigioasele lucrări ale doamnei Elena Ceaușescu în domeniul chimiei.

Vorbitorul a evidențiat, în continuare, personalitatea tovarășei Elena Ceaușescu ca om de știință, contribuția sa, în calitate de director general al Institutului central de cercetări chimice din București, la progresul cercetării în domeniul chimiei, la promovarea tehnologiei moderne în industria chimică, contribuție ce și-a găsit recunoașterea pe plan internațional prin titlurile decernate de mari institute din străinătate.

Președintele Academiei a subliniat, totodată, că tovarășa Elena Ceaușescu, pe lîngă cariera pe plan științific, joacă un rol activ în viața politică a României.

În încheiere, vorbitorul a spus: „Academia din Atena, apreciind rolul preponderent al doamnei Elena Ceaușescu în dezvoltarea activității științifice din România, ca și remarcabilele cercetări personale, profită de onoarea prezenței sale la Atena pentru a exprima speranța și dorința unei colaborări științifice mai strînse a celor două țări ale noastre, care nu poate viza altceva decît avantajul lor comun.

Ca mărturie a stimei și admirației, Academia din Atena a ales-o pe doamna Ceaușescu membru corespondent".

În aplauzele îndelungate ale alesei asistențe, președintele Nicolaos Louros a înmînat apoi tovarășei Elena Ceaușescu Diploma de membru corespondent al Academiei și, din însărcinarea prestigioasei instituții elene, a invitat-o să ia cuvîntul.

Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu

Stimată doamnă Tsatsos,

Domnule președinte,

Stimați membri ai Academiei,

Vă mulțumesc călduros pentru hotărîrea de a mă alege membru corespondent al Academiei din Atena, pentru cuvintele de apreciere la adresa mea, în care văd o prețuire a științei și culturii românești, o ilustrare a sentimentelor de prietenie și stimă ce și le nutresc reciproc popoarele noastre.

Din cele mai vechi timpuri, popoarele noastre au avut legături strînse de prietenie și colaborare. Aflîndu-se în aceeași regiune geografică, suferind timp îndelungat dominația străină — care le-a împiedicat, într-o anumită măsură, dezvoltarea economico-socială — popoarele noastre au purtat, de-a lungul secolelor, lupte grele, cucerindu-și cu mari sacrificii libertatea și independența națională.

Sîntem bucuroși că vizita oficială în Republica Elenă ne dă posibilitatea să cunoaștem viața și preocupările poporului grec — popor cu o istorie de multe milenii și cu o străveche și strălucită tradiție științifică și culturală, al cărui geniu creator a făurit nepieritoare comori de artă, ce au îmbogățit cu inestimabile valori tezaurul gîndirii și civilizației umane.

Cred că sînt în asentimentul dumneavoastră, stimați colegi, afirmînd că în epoca noastră, de intensă dezvoltare a forțelor de producție, de amplificare continuă a cunoașterii umane, cresc tot mai puternic rolul și contribuția științei, ale slujitorilor ei în asigurarea progresului material și spiritual al societății umane. În condițiile de astăzi, cînd revoluția tehnico-științifică cunoaște o amplă și puternică desfășurare, cînd numeroase probleme vitale care interesează nemijlocit soarta întregii omeniri își așteaptă soluționarea, este mai necesar ca oricînd să existe o conlucrare tot mai strînsă între oamenii de știință și cultură din toate țările, astfel ca toate popoarele să poată beneficia cît mai larg de cuceririle geniului uman.

În țara noastră, la baza activității generale de dezvoltare economico-socială stau, în prezent, hotărîrile Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român, care a stabilit căile edificării societății socialiste multilateral dezvoltate în România, ale făuririi unei înalte civilizații materiale și spirituale, de tip socialist, de care să se bucure, pe bază de deplină egalitate, toți cetățenii patriei. Cucerindu-și cu adevărat libertatea la 23 August 1944, prin înlăturarea dictaturii militaro-fasciste și a dominației hitleriste, România a avut de lichidat moștenirea grea a trecutului, a trebuit să-și mobilizeze larg toate forțele și energiile pentru a păși cu succes pe calea industrializării, a asigurării progresului său economic și social. Noi pornim de la faptul că numai întemeindu-ne pe o industrie puternică, dezvoltată pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii contemporane, putem asigura avansarea rapidă a țării pe calea bunăstării și civilizației. Urmărind această linie de dezvoltare, România s-a transformat în ultimii 25 de ani dintr-o țară agrară, slab dezvoltată, într-un stat industrial-agrar, cu o industrie dinamică și o agricultură în plin proces de modernizare. În decursul ultimului sfert de secol, producția industrială a României a crescut de peste 21 de ori, iar cea agricolă de aproape 3 ori. În anul 1975, venitul național al României a fost de 10,3 ori mai mare decît în 1950, iar veniturile reale pe locuitor au sporit de 3,6 ori. Toate aceste realizări au determinat schimbări fundamentale în structura socială a țării, au dus la ridicarea continuă a nivelului de trai material și spiritual al întregului popor.

Ca om de știință, nu pot să nu subliniez că în acest uriaș proces de dezvoltare dinamică a societății românești slujitorii științei și tehnicii, întreaga intelectualitate din România s-au încadrat în modul cel mai activ, participînd cu toate forțele la soluționarea tuturor problemelor de care depinde mersul înainte al țării. Astăzi, în cercetarea științifică și proiectare lucrează, în țara noastră, aproape 150 000 de cadre, față de 5 000, cît lucrau în 1938. S-a dezvoltat, totodată, baza materială a cercetării, astfel încît dispunem de condiții care permit soluționarea corespunzătoare a problemelor ce se ridică în fața activității științifice.

Eforturile care se desfășoară în țara noastră pentru intensificarea și diversificarea cercetării științifice se călăuzesc după indicațiile și orientările stabilite de Programul partidului — de a pune la baza întregii activități de dezvoltare a societății românești, în

prezent și în perspectivă, cele mai avansate cuceriri ale gîndirii științifice moderne. O caracteristică a dezvoltării științei românești, ca, de altfel, a întregului proces de edificare a noii orînduiri, de perfecționare a vieții sociale, o constituie situarea fermă la baza acestei activități a principiilor umanismului nou, revoluționar, potrivit căruia tot ceea ce se înfăptuiește în patria noastră, toate roadele muncii și creației poporului — inclusiv în domeniul științei — trebuie să servească consecvent bunăstării și fericirii omului, afirmării plenare a personalității umane.

Fiind organizată în strînsă concordanță cu cerințele producției materiale și activității sociale, cercetarea științifică din țara noastră este orientată atît spre domeniile cercetării aplicative, cît și spre cele ale cercetării fundamentale, de perspectivă. În acest context am stabilit ca actualul plan cincinal să devină cincinalul afirmării plenare a revoluției tehnico-științifice în România. Acționăm pentru legarea tot mai strînsă a activității științifice de producție, de nevoile practice ale construcției economice și sociale — ceea ce dă cercetătorilor și oamenilor de știință din țara noastră satisfacția dobîndirii unor rezultate concrete, le deschide un important orizont de aplicare a realizărilor obținute în cercetarea fundamentală. Acești doi factori — producția și cercetarea — se întregesc cu o altă preocupare de bază a societății noastre — și anume, cu aceea a formării cadrelor, a educației și învățămîntului, concepute toate într-o strînsă unitate.

Mă voi referi, în continuare, la unele orientări ale cercetării științifice chimice, domeniu în care îmi desfășor și eu activitatea. În țara noastră, industria chimică este una din ramurile economice care a cunoscut și cunoaște cele mai înalte ritmuri de dezvoltare. În ultimii zece ani, producția acestei ramuri a sporit de 5,5 ori, îndeosebi în petrochimie. S-a dezvoltat producția de fibre și fire sintetice, îngrășăminte, s-au produs noi sortimente superioare în industria produselor macromoleculare. În țara noastră, cercetarea științifică în domeniul chimiei este organizată în cadrul Institutului central de cercetări chimice, care reunește toate institutele de cercetare chimică din România.

Cercetarea chimică își propune să sprijine eforturile industriei pentru valorificarea superioară a resurselor de materii prime din țară, în primul rînd a petrolului și gazului metan, a zăcămintelor de sare, a minereurilor și a materiilor vegetale, în domeniul noilor surse de energie, catalizatorilor, producerii de noi sortimente de cauciuc sintetic, fire și fibre, polimeri și copolimeri, îngrășăminte complexe.

În același timp, se acordă o atenție sporită elaborării de tehnologii pentru fabricarea de produse noi, în condiții economice, și pentru valorificarea la un nivel ridicat de prelucrare a produselor chimice primare.

Acționînd în spiritul politicii generale a statului nostru, cercetătorii români dezvoltă numeroase relații de cooperare cu cercetătorii altor țări, dezbat împreună probleme importante pe care le ridică progresul științei, întreprind proiecte în comun, conlucrînd pentru găsirea de soluții noi. Participînd activ la opera de dezvoltare a propriei țări, conlucrînd cu savanții și cercetătorii din alte state, oamenii de știință români își aduc, totodată, contribuția activă la activitatea de cunoaștere științifică desfășurată pe plan internațional, la cauza destinderii și întăririi încrederii între popoare, la eforturile generale pentru pace și colaborare. Ei sînt puternic insuflețiți de adevărul demonstrat de viață că, indiferent de mărimea lui, orice popor poate contribui în mod substanțial atît la dezvoltarea patrimoniului cunoașterii universale, cît și la lupta generală pentru progres și pace, pentru o lume mai bună și mai dreaptă.

Consider că toți oamenii de știință sînt vital interesați într-o politică de pace și colaborare internațională, în promovarea unor relații de deplină egalitate între state, de respect al independenței și suveranității naționale, în lichidarea subdezvoltării și instaurarea unei noi ordini economice și politice internaționale, care să asigure accesul larg și neîngrădit al tuturor popoarelor la cuceririle științei și tehnicii moderne, să favorizeze progresul armonios al tuturor țărilor pe calea propășirii economico-sociale. Slujitorii științei trebuie să se afirme ca o forță activă în lupta pentru progres și pace, consacrîndu-și eforturile servirii nobilelor idealuri umaniste, aspirațiilor popoarelor de libertate și independență, de făurire a unei vieți demne, civilizate. Numai astfel știința va putea servi cu adevărat omului, bunăstării și fericirii sale, își va putea realiza adevărata sa menire.

În ce privește oamenii de știință din România și Grecia, apreciez că dezvoltarea unei largi colaborări între ei este facilitată — cum am mai arătat — atît de o tradiție îndelungată de conlucrare culturală, care i-a apropiat, cît și de interesele și aspirațiile comune ale celor două popoare de a înainta mai rapid pe calea progresului economic și social. Aceasta îmi dă temeiul să afirm că există toate condițiile ca oamenii de știință și cultură români și greci să conlucreze în viitor tot mai strîns și rodnic, spre binele și în interesul popoarelor lor, al instaurării unui climat de înțelegere, colaborare și bună vecinătate în Balcani, în Europa și în lume. Sînt sigură că vizita pe care o întreprindem în țara dumneavoastră, acordurile și înțelegerile la care se va ajunge cu acest prilej vor da un nou impuls relațiilor de colaborare prietenească româno-greacă, vor întări conlucrarea dintre oamenii de știință și cultură din cele două țări.

În încheiere, vă adresez, dumneavoastră și tuturor oamenilor de știință și cultură din Republica Elenă, urările mele sincere de progres și prosperitate, de realizări și satisfacții tot mai mari în activitatea nobilă desfășurată pe tărîmul cunoașterii științifice. (Aplauze puternice).

★

Alocuțiunea tovarășei Elena Ceaușescu a fost urmărită cu viu interes și deosebită atenție. Asistența, în picioare, și-a exprimat prin îndelungi aplauze sentimentele de bucurie și satisfacție pentru întîlnirea cu tovarășa Elena Ceaușescu.

În încheierea festivității, președintele Nicolaos Louros a mulțumit tovarășei Elena Ceaușescu pentru expunerea făcută și a felicitat-o călduros, încă o dată, cu prilejul conferirii titlului de membru corespondent al Academiei din Atena.

▲ ▲ ▲

FRANCISC M. ALBERT
CONSTANTIN BORNAZ

Sinteza unor 1-*terț*-butil-3,5-*bis*-benziliden-4-piperidone, substituite în nucleul aromatic

D.C. 547.824.

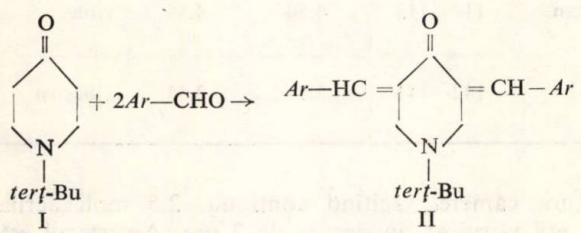
Ten new compounds have been obtained by the condensation of 1-*t*-butyl-4-piperidone with aromatic and heterocyclical aldehydes in the catalytical presence of sodium etoxide. These substances have been studied by chemical analysis, IR and RMN spectra.

Condensarea aldehidelor aromatice și heterociclice cu 1-alchil-4-piperidone este o reacție care a constituit obiectul de studiu al multor autori [1—8]. McElvain și Rorig [7] au arătat că 1-metil-4-piperidona poate reacționa fie cu o moleculă, fie cu două molecule de aldehidă, în funcție de natura solventului (raportul etanol-apă) și de cantitatea de catalizator alcalin utilizată.

1-Alchil-3,5-*bis*-benziliden-4-piperidonele prezintă o serie de aplicații practice importante, și anume: compuși cu acțiune fiziologică [4] sau indicatori de *p*H pentru mediu acid [9].

Din punctul de vedere al proprietăților optice, 1-alchil-3,5-*bis*-benziliden-4-piperidonele, în stare neutră, absorb mai mult sau mai puțin în vizibil, culoarea lor variind de la galben-pal la oranj-viu.

În continuarea unor cercetări [10], a fost efectuată reacția de condensare a 1-*terț*-butil-4-piperidonei cu o serie de aldehide aromatice și heterociclice, conform schemei:



I II

1-*terț*-Butil-4-piperidona a fost obținută prin β-adiția *terț*-butilaminei la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckman-McElvain a N,N-bis(β-carbetoxietil)-*terț*-butilaminei [11, 12].

Condensarea 1-*terț*-butil-4-piperidonei cu benzaldehide substituite, furfurol și aldehidă cinamică a fost efectuată în mediu de etanol și în prezența catalitică a etoxidului de sodiu, obținîndu-se produșii de condensare II-(1—10), caracterizați în tabelul 1, cu randamente variind între 61 și 95%.

Prezența, în aceste molecule, a atomului de azot piperidinic are influență redusă asupra halocromiei acestor cetone în acid sulfuric concentrat, deoarece acest atom de azot este depărtat de cromoforul puternic conjugat, central.

În ceea ce privește influența optică a unor substituenți ai nucleului aromatic, se observă (tabelul 1) un efect batocrom considerabil al grupărilor metoxi și dioximetilen asupra halocromiei. Se constată, de asemenea, o creștere în intensitate a halocromiei odată cu creșterea numărului de legături etilenice (exemplu: *bis*-cinamiliden-*terț*-butilpiperidona dă cu acidul sulfuric o colorație albastru-închis).

Înlocuirea radicalului fenil cu furil dă, de asemenea, un efect batocrom (culoare violetă).

Structura dibenzilidenică a compușilor sintetizați reiese din spectrele lor în I.R. care dau benzi caracteristice grupelor $\diagdown C{=}O$ și $\diagdown C{=}C\diagup$ conjugate (tabelul 2).

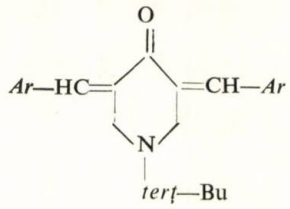
Se observă că banda de absorbție $\nu_{C=O}$ a compușilor II-(1—9) este situată în domeniul 1 672—1 680 cm^{-1}; vibrația de valență $\nu_{C=O}$ a compusului II-10 este situată la 1 665 cm^{-1}, gruparea carbonil a acestui compus fiind situată în mijlocul unui sistem de patru legături duble, conjugate. Banda de absorbție $\nu_{C=C}$ a acestui compus (II-10) este scindată în vibrația de absorbție asimetrică $\upsilon_{C=C}$ (1 592 cm^{-1}) și cea simetrică (1 613 cm^{-1}).

Din spectrele de rezonanță magnetică nucleară (tabelul 2), se constată că semnalul protonilor metilenici din ciclul piperidonic apar ca singlet la o valoare cuprinsă între 3,74 și 4,03 p.p.m.; în cazul compusului II-6, datorită unui efect electromer (-E) al grupării NO_2 din poziția para a ciclului aromatic, acest semnal este deplasat la cîmp mai mic (5,56 p.p.m.).

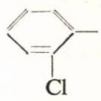
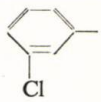
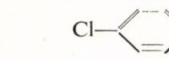
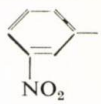
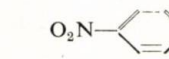
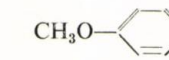
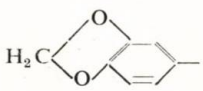
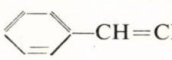
Protonii etilenici din compușii II-(1—4) și II-(6—9) apar ca singlet la o valoare cuprinsă între 7,11 și 7,96 p.p.m.; în cazul compusului II-10, semnalul protonilor etilenici este mascat de cel al protonilor aromatici, prezenți în spectru sub forma unui multiplet complex, la o valoare cuprinsă între 7,12 și 7,71 p.p.m. În cazul compusului II-5, protonii etilenici apar tot sub forma unui multiplet complex, dar deplasat la un cîmp mai mic (8,05—8,40 p.p.m.).

La compusul II-8 se constată o deplasare foarte puternică a semnalului protonilor grupării metilen

Tabelul 1



II

Nr. crt.	Ar	Culoare	Randament, %	Solvent recristalizare	p. t., °C	N_2, %		Halocromie cu H_2SO_4
						calculat	găsit	
II-1		gălbui	84,1	metanol	156–157	4,23	4,16	roşu-oranj
II-2		galben	86,9	etanol	130–131	3,50	3,41	roşu-carmin
II-3		gălbui	73,0	etanol	139–140	3,50	3,40	roşu-carmin
II-4		gălbui	84,0	etanol + benzen	188–189	3,50	3,43	roşu-carmin
II-5		gălbui	87,0	etanol + benzen	210–211	9,98	9,84	roşu-oranj
II-6		roşu-cărămiziu	95,0	etanol + benzen	200–201	9,98	9,81	oranj
II-7		galben	94,0	etanol + benzen	192–193	3,58	3,50	indigo
II-8		gălbui	81,5	etanol + benzen	180–181	3,32	3,23	albastru
II-9		galben	83,3	n-heptan	117–118	4,50	4,56	violet
II-10		galben	61,0	etanol	142–143	3,66	3,53	albastru

din ciclul eteric (δ = 6,03 p.p.m.), din cauza unei foarte puternice dezecranări a acestora.

Oxigenul eteric al grupării metoxi din compusul II-7, datorită caracterului său electronegativ, dă naştere unei deplasări a semnalului protonilor metilenici spre cîmp mai mic, aceştia suprapunîndu-se peste semnalul protonilor metilenici din ciclul piperidonic (3,87 p.p.m.).

Partea experimentală

1. *Condensarea terţ-butilaminei cu acrilat de etil*

Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi pîlnie de picurare, se introduc: 1 mol *terţ*-butilamină şi 270 ml etanol absolut. Se adaugă prin picurare, la temperatura camerei, agitînd continuu, 2,5 moli acrilat de etil purificat, în decurs de 2 ore. Amestecul este lăsat la temperatura camerei timp de 28 de zile. După îndepărtarea excesului de acrilat, se distilă reziduul la presiune scăzută, obţinîndu-se produsul de monoadiţie cu p.f. = 77°C|12 mm. Produsul de monoadiţie, N-(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilamina a fost amestecat cu acrilat de etil în raport de 1:1,2 moli şi amestecul refluxat timp de 96 de ore, apoi distilat fracţionat la presiune redusă. După îndepărtarea produsului de monoadiţie nereacţionat, a distilat N,N-bis(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilamina împreună cu un produs secundar solid, la 143—146°C/2,5 mm.

Produsul s-a purificat prin dizolvare în eter, spălarea soluţiei eterice cu apă, uscare pe Na_2SO_4 anhidru şi distilare. S-a obţinut o fracţiune cu p.f. = 124—126°C/0,5 mm. Randament 27%.

Tabelul 2

Compus	$\upsilon C=O$	$\upsilon C=C$	Semnale R.M.N. δp.p.m., multiplicitate și $J_{(cps)}$
II-1	1675	1619	S 7,73 S 3,88 S 7,4 S 1,11
II-2	1678	1619	S 7,96 m 7,14—7,52 S 3,74 S 1,04
II-3	1680	1622	S 7,64 m 7,15—7,48 S 3,84 S 1,12
II-4	1674	1617	S 7,66 S 3,84 S 7,40 S 1,12
II-5	1680	1621	S 3,92 m 8,05—8,4 S 1,13 m 7,22—7,93
II-6	1673	1616	S 7,11 d 7,65; J = 8,7 S 5,56 d 6,93; J = 8,7 S 1,12
II-7	1674	1603	S 7,68 d 7,38; J = 9 S 3,87 d 6,96; J = 9 S 1,15
II-8	1672	1603	S 7,65 S 3,85 S 6,92 S 1,16 S 6,03
II-9	1672	1621	S 7,59 m 6,38—6,79 S 7,44 S 4,03 S 1,24
II-10	1665	1613 1592	S 3,79 m 7,12—7,71 S 1,26 m 6,86—7,12

2. *N-terț-Butil-4-piperidona*

N,N-*bis*(2-carbetoxietil)-*terț*-butilamina (29,4 g) în benzen anhidru (250 ml) a fost adăugată, timp de 3 ore, la o suspensie de etoxid de sodiu (preparată din 7,3 g hidrură de sodiu și 2 ml etanol absolut) în 800 ml benzen anhidru, la fierbere. După adăugare s-a continuat refluxarea încă 3 ore.

Amestecul a fost răcit, după care s-au adăugat 21 ml acid acetic glacial și 60 ml apă. Faza apoasă a fost reținută, iar faza benzenică s-a extras cu HCl 6N (4 × 80 ml). Extractul acid s-a încălzit pe baie de apă, la fierbere, timp de 8 ore. Soluția s-a alcalinizat cu Na_2CO_3 și extras cu eter (4 × 100 ml), iar apoi cu cloroform (3 × 100 ml). Extractul s-a uscat pe Na_2SO_4 anhidru. După îndepărtarea solventului, reziduul lichid a fost distilat fracționat, rezultînd N-*terț*-butil-4-piperidona cu p.f. = 92—94°C/10 mm și cu randament de 60%.

3. *Condensarea 1-terț-butil-4-piperidonei cu aldehide aromatice*

Această reacție s-a efectuat în mediu de etoxid de sodiu, obținîndu-se compușii specificați în tabelul 1. Într-un vas Erlenmeyer, se cîntărește 1-*terț*-butil-4-piperidona și aldehida aromatică în raport molar de 1:2,5, dizolvate într-o cantitate minimă de etanol absolut. Se adaugă apoi 5 ml soluție etanolică 1 N de etoxid de sodiu și se lasă la întuneric 24 ore. Precipită 1-*terț*-butil-3,5 *bis*-benziliden-4-piperidona, care se filtrează și se purifică. Punctele de topire, solventul de purificare și datele determinate la analiza elementară sînt trecute în tabelul 1.

Bibliografie

1. Knettel, G. M. și McElvain, S. M. J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 2 692.
2. Ruzika, L. și Fornasir, V., Helv. chim. Acta., **3**, 1920, p. 1 806.
3. Howton, D. R., J. Org. Chem., **10**, 1945, p. 279.
4. Buu-Hoi, Roussel, N. P. și Jacquignon, P., Bull. Soc. Chem. France, **1964**, p. 3 096.
5. McElvain, S. M. și McMahon, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 901.
6. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. chim., **17**, 1966, p. 202.
7. McElvain, S. M. și Rohrig, K., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1820.
8. Bărbulescu, N. și Greff, C., Rev. chim., **21**, 1970, p. 75.
9. Greff, C. și Moldoveanu, S., Rev. Roumaine chim., **14**, 1969, p. 389.
10. Bărbulescu, N., Bornaz, C. și Greff, C., Rev. chim. **23**, **1972**, p. 6.
11. Robinson, B. J., și Thomas, J., J. Amer. Chem. Soc., **3**, 1965, p. 2270.
12. Leonard, N. J., Fulmer, și Hay, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 3 457.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR MOLIBDAȚI DE COBALT

BREVET R.S.R. NR. 58134

Invenția de față se referă la un procedeu de preparare a unor molibdați de cobalt în sistem binar sau ternar, cu aplicație în procesele de fabricație a catalizatorilor de hidrofinare, desulfurare și denitrificare a fracțiunilor de hidrocarburi.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajul unor operații complicate datorită dificultăților de ordin tehnologic și constructiv la aplicare industrială, prin aceea că, în soluții apoase de paramolibdați cu concentrația între 20 și 50% se adaugă treptat soluții de săruri de cobalt cu concentrații între 30 și 80%, luate separat sau împreună cu soluții de săruri de fier, cu concentrații între 30 și 40%.

Contactarea se efectuează la o temperatură cuprinsă între 40 și 90°C și precipitatele formate se separă imediat ce apar printr-o precipitare fracționată.

Dosar nr. 65421
Data înregistrării: 26.12.1970
Data publicării: 25.03.1975

Cl. int.: Col 639/00
Cl.: 12 n, 39/00
C.Z.U.: 661.877

Autor:
Dr. chim. George Kamultchi

Titular:
Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații tehnologice, Ploiești

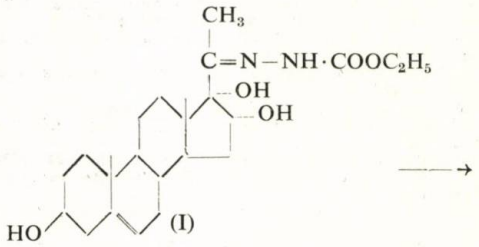
SCURTĂ COMUNICARE

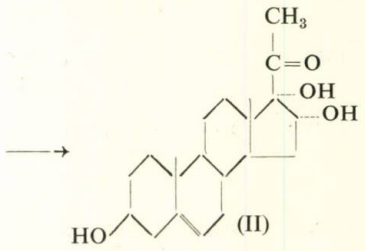
BODOR ANDREI

Procedeu de scindare a 20-etoxicarbonilhidrazonei la steroizi

Reacţia etilhidrazincarboxilatului în acid acetic cu 16α 17α epoxipregn-5-en-3β-ol-20-ona [1] are ca rezultat, pe lîngă protejarea cetonei la C_{20}, şi scindarea ciclului epoxidic la 16α17α-diol-16α acetat. Prin dezacetilarea 16α-acetatului cu hidroxid de potasiu, urmată de scindarea grupei protectoare, rezultă 3β 16α 17α-trihidroxipregn-5-en-20-ona, un intermediar important în sinteza unor corticosteroizi biologic activi.

De regulă, reacţia de eliberare a cetonei la C_{20} se efectuează cu acid piruvic în soluţie de acid acetic. Asemănător scindărilor observate la semicarbazoane cu schimbători de ioni puternici [2] (cationiţi), se propune ca scindarea etoxicarbonilhidrazonei (I) să se efectueze cu un cationit. Pentru acest scop cationitul Ionenaustauscher I (Merck) s-a dovedit a fi corespunzător, reacţia decurgînd cu un randament de 80—82%. După recristalizarea din acetonă a produsului brut, se obţine pregnentriolona II cu $\alpha_D = -84{,}3°$ în piridină. (Literatura [1] indică $\alpha_D = -86$). Avantajul metodei constă în înlocuirea acidului piruvic costisitor cu un cationit uşor recuperabil şi recirculabil.





Partea experimentală

6 g cationit preparat (spălat cu acid clorhidric diluat 10%, apă distilată, alcool şi eter etilic) se lasă peste noapte în 120, ml metanol, la temperatura camerei. A doua zi amestecului puternic agitat şi în fierbere i se adaugă 2 g (I) şi se ţine în aceste condiţii timp de 3 ore, după care se filtrează imediat la cald. Filtratul se precipită cu apă, iar substanţa brută obţinută se recristalizează din acetonă. Se obţin 1,25 g pregnentriolonă (II), $\alpha_D = -84{,}3$. Randament 80—82%.

Bibliografie

1. Ellis, B., Hall, S. P. şi Petrov, V. J. Chem. Soc. 1961, p. 4 111.
2. Hodoşan, F., Kircz, M., Gönczy, F. şi Daicovici, C. A II-a Sesiune a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, 1961, Bucureşti, p. 57.

* * *

recenzie

J. C. SCULLY: „The Fundamentals of corrosion", **Bazele coroziunii,** ediţia a II-a revizuită. Ed. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 1975, 234 pag.

În această lucrare sînt incluse cele mai noi progrese realizate în coroziune. Materialul documentar este sistematizat în patru capitole principale.

În primul capitol sînt descrise principiile termodinamice şi cinetice ale oxidării în gaze a metalelor şi a aliajelor, precum şi mecanismul conducţiei în oxizi. În continuare sînt prezentate diferitele clase de oxizi şi date privind oxidarea aliajelor şi rezistenţa la oxidare a acestora. Capitolul se încheie cu prezentarea celor mai importante metode de investigare a filmelor obţinute prin oxidare. Capitolul 2 cuprinde teoria coroziunii electrochimice. Sînt prezentate succint noţiunile de potenţial de electrod, supratensiune, diagrame Pourbaix pentru diferite metale, precum şi cinetica proceselor de coroziune a metalelor şi aliajelor. Ultimele părţi ale capitolului se referă la coroziunea atmosferică şi pasivitatea metalelor şi aliajelor, precum şi la metodele de investigaţie a coroziunii electrochimice. Capitolul 3 se ocupă de metodele de protecţie contra coroziunii. Astfel sînt descrise cu mare claritate şi într-un număr mic de pagini protecţia catodică, protecţia anodică, inhibitorii de coroziune, acoperirile metalice, acoperirile nemetalice anorganice, acoperirile organice. De asemenea se subliniază rolul proiectării în asigurarea protecţiei contra coroziunii instalaţiilor industriale. Ultimul capitol cuprinde formele de coroziune cele mai des întîlnite în cazurile practice. Subliniem modul interesant de prezentare a coroziunii locale, a coroziunii fisurante sub sarcină, a fisurării prin hidrogen, precum şi pasajele privind coroziunea în metale topite.

Cartea este scrisă la un nivel ştiinţific ridicat. Remarcăm claritatea şi concizia stilului autorului, fapt care face accesibilă această lucrare atît studenţilor, cît şi diferiţilor specialişti care doresc să se informeze într-un timp scurt în acest domeniu.

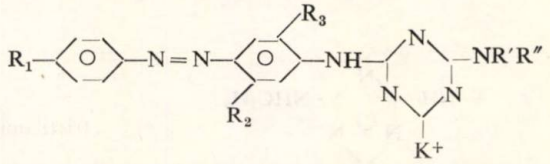
O. RADOVICI

ALEXANDRE DRAGANOV*
VESSÉLINA PÉTROVA*

Influența unei grupe izolante derivînd de la 1,3,5-triazinac2,4,6-trisubstituită (1) asupra rezistenței la lumină a coloranților cationici cu grupa cuaternară izolată

D.C.668.8

The cationic dyes with isolated quaternary group have recently got wide recognition as successful in dyeing acrylic fibres. Among the different types of isolating groups mentioned in the literature, we have chosen the isolating group of the 1,3,5,-triazinic. The synthesized dyes have the general formula:



The tests carried out for determining the effect of the chemical structure on the light-resistance of the dyes have demonstrated that the isolation of the quaternary group from the chromophorous system by a radical of cyanuryl chloride determines an improved light-resistance.

Amploarea pe care o iau în ultimul timp fabricarea și utilizarea fibrelor acrilice a determinat studii intense privind descoperirea de coloranți cît mai adecvați pentru aceste fibre sintetice, relativ greu de vopsit. În acest scop s-au impus coloranții cationici care sînt cationi organici colorați, a căror sarcină pozitivă este, de obicei, localizată la un atom de azot cuaternar. Grupa cuaternară poate fi inclusă în sistemul cromofor sau poate fi izolată de acesta. Coloranții din ultima categorie sînt mult mai interesanți decît cei din prima, grupa cuaternară izolată neafectînd sistemul cromofor. Prin aceasta, molecula devine mai rezistentă la lumină, precum și la alte acțiuni care pot degrada colorantul. Grupa izolantă care separă grupa cuaternară de sistemul cromofor în coloranții cationici este cel mai adesea o catenă alifatică, introdusă fie direct în grupele aminice ale colorantului, fie printr-o grupă carbonil sau prin grupa cu sulf analoagă [1].

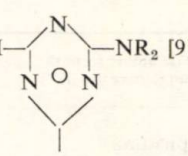
Pornind de la clasificarea coloranților cationici stabilită de A r i n i c i și U f i m ț e v [2], precum și pe baza mai multor brevete, autorii au stabilit următoarele grupe izolante fundamentale:

$-N(R)(CH_2)_n-$ [2, 3]; $-NHCO(CH_2)_2-$ [2, 4];

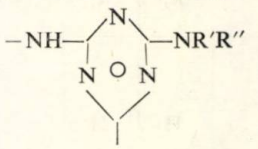
$-NHCO-Ar-(CH_2)_n-$ [4]; $-CONH(CH_2)_n-$ [2];

$-CO(CH_2)_n-$ [5]; $-N(R)-(CH_2)_n-CO-$ [6];

$-SO_2(CH_2)_n-$ [7]; $-N(R)-SO_2(CH_2)_n$ [8];

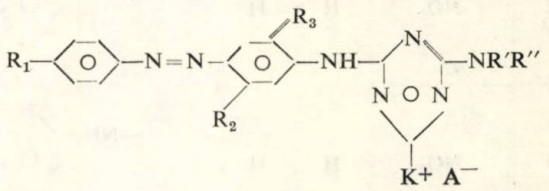
$-SO_2NH-(CH_2)_n-$ [2]; $-NH-$  [9].

În această lucrare se prezintă coloranți cationici avînd drept grupă izolantă o grupă triazinică (1):



(1)

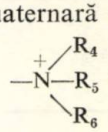
Coloranții cationici obținuți de autori, avînd grupa cuaternară izolată de sistemul cromofor printr-o asemenea grupă izolantă, au formula generală (2):



(2)

în care:

R_1 este un alchil inferior sau o grupă nitro;
R_2, R_3 — alchil inferior, o grupă alcoxil sau H;
R' — hidrogen sau alchil inferior;
R'' — alchil inferior sau aril:
A^- — anionul corespunzător colorantului cationic, cel mai adesea Cl^-;
K^+ — grupa cuaternară (3);



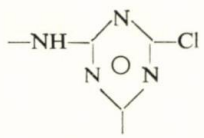
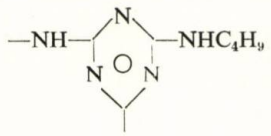
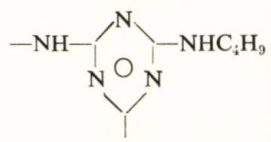
(3)

în care R_4, R_5 și R_6 sînt radical alchil sau pot forma împreună un sistem heterociclic cu un atom de azot cuaternar.

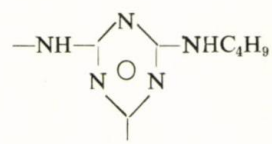
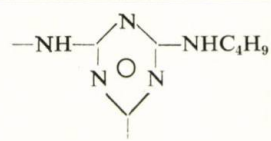
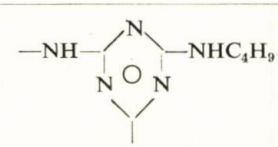
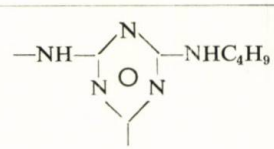
Coloranții cationici cu formula (2) au fost obținuți prin condensarea clorurii de cianuril într-o

* Institutul tehnologic superior de chimie, Sofia, Catedra de sinteză organică

Tabelul 1

Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	Grupă izolantă	Restul de amină terțiară, K^+	Rezistența la lumină	Culoare
1	NO_2	H	H	—	—	2	oranj-deschis
2	No_2	H	H	—	trimetilamină	3—4	brun-deschis
3	NO_2	H	H		—	5—6	oranj
4	NO_2	H	H		—	5—6	oranj
5	NO_2	H	H		trietilamină	6	oranj

Tabelul 2

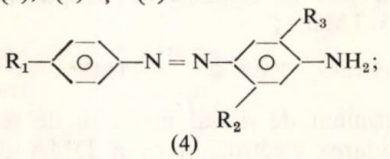
Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	Grupă izolantă	Restul de amină terțiară	Rezistență la lumină	Culoare
1	NO_2	H	H		trietilamină	6	oranj
2	NO_2	H	H		tributilamină	6	oranj
3	NO_2	H	H		piridină	6	oranj
4	NO_2	H	H		N-etilmorfolină	6	oranj

Tabelul 3

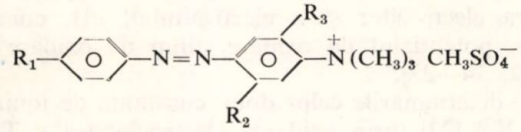
Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	R'	R''	Restul de amină terțiară (corespunzătoare lui K^+)	Rezistență la lumină	Culoare
1	NO_2	H	H	H	C_4H_9	piridină	6	oranj
2	NO_2	H	H	C_2H_5	C_2H_5	piridină	5—6	oranj
3	NO_2	H	H	H	C_6H_5	piridină	6	oranj

primă etapă cu colorantul sintetic, avînd sistemul cromofor indicat în (2), condensare urmată apoi de o tratare cu o amină primară sau secundară, ultima fază constînd dintr-o condensare cu o amină terţiară potrivită. Prin această ultimă etapă se introduce în molecula colorantului grupa cationică (grupa cuaternară de amoniu) specifică acestor coloranţi. Cele trei tipuri de substituţii nucleofile în clorura de cianuril pot fi realizate în modul indicat, datorită reactivităţii foarte diferite a atomilor de clor. Evident, în clorura de cianuril, cei trei atomi de clor sînt echivalenţi, posedînd astfel o reactivitate identică. După substituirea primului atom de clor cu o grupă amino, reactivitatea scade ca rezultat al micşorării factorului statistic, pe de o parte, şi al introducerii unui substituent puternic donor de electroni, grupa amino din colorantul iniţial. Cea de-a doua condensare se va face în condiţii mult mai grele. Prin această condensare, factorul statistic s-a redus şi mai mult, iar nucleul triazinic a devenit puţin susceptibil unui atac nucleofil, datorită introducerii celei de-a doua grupe amino.

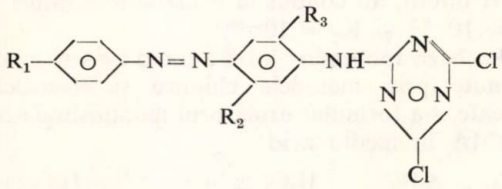
Pentru a determina efectul grupei izolante de tipul (1) asupra rezistenţei la lumină, s-au folosit coloranţii (4), (5) şi (6):



(4)

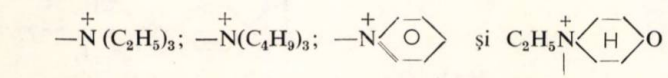


(5)



(6)

Un prim obiectiv al acestei lucrări a fost determinarea efectului grupelor R′ şi R″ din (2), pentru un atom de azot necuaternizat. S-a studiat apoi varierea grupelor cuaternare, care în studiul de faţă au fost:



Sinteza coloranţilor de acest tip poate fi ilustrată prin următorul exemplu:

Colorant cationic cu o grupă izolantă de tipul (1) şi o grupă cuaternară reprezentînd un rest de piridiniu

24,2 g de 4′-nitro-4-aminoazobenzen se dizolvă în 50 ml dimetilformamidă (DMF), la 80—85°C. Se răceşte apoi soluţia la aproximativ 5°C. Se dizolvă 18 g clorură de cianuril în 50 ml acetonă. Soluţia caldă este turnată într-un amestec apă—gheaţă, pentru a se reduce temperatura la 0—5°C. Se adaugă apoi, treptat, soluţie de 4′-nitro-4-aminoazobenzen, în decurs de 60—80 min, menţinîndu-se *p*H-ul în jur de 6, prin adăugarea unei soluţii de 10% carbonat de sodiu. Reacţia are loc în decurs de 6—7 ore. Se adaugă apoi, în porţiuni 10 ml butilamină, temperatura menţinîndu-se la 20—25°C. Condensarea are loc în decurs de 9—10 ore. Colorantul astfel obţinut este filtrat şi uscat; 42,6 g din acest colorant sînt diluate în 70—80 ml piridină, la 75—85°C. Reacţia continuă în decurs de 8 ore pe baia de apă la fierbere. După răcirea şi filtrarea precipitatului, colorantul este recristalizat din acetonă sau alcool. Randamentul este de 70—75%, punctul de topire de 246—252°C. Colorantul dă reacţie pozitivă pentru ionii de clor. Substanţa colorată este foarte solubilă în apă. Fibrele acrilice sînt bine vopsite în oranj cu acest colorant sintetic, care prezintă o rezistenţă la lumină de 6.

Toţi ceilalţi coloranţi cationici sintetizaţi au fost obţinuţi într-un mod analog. Aceştia au fost identificaţi cu ajutorul analizei elementare, spectroscopie în IR, fiind apoi caracterizaţi prin punctele lor de topire. Ei au fost utilizaţi la vopsiri de fibre acrilice, rezistenţa relativă la lumină a acestora fiind determinată potrivit BDS 4669/62 (tabelul 1).

Datele obţinute de autori demonstrează că izolarea grupei cuaternare de sistemul cromofor cu ajutorul unei grupe izolante triazinice atrage după sine o creştere considerabilă a rezistenţei la lumină a coloranţilor sintetizaţi. Se poate observa că în cursul sintezei acestor coloranţi prin procedeul menţionat rezistenţa la lumină a colorantului de bază (4) creşte treptat. După cum rezultă din tabelul 2, efectul asupra rezistenţei la lumină nu depinde de natura grupei $-\overset{+}{N}R_4R_5R_6$.

Valorile rezistenţelor la lumină ale coloranţilor din tabelul 3 demonstrează că efectul radicalilor R′ şi R″ din compuşii cu structură (2) asupra rezistenţei la lumină a acestui tip de coloranţi nu poate fi determinat datorită rezistenţei la lumină relativ mare a colorantului-model (6), obţinut prin simpla acilare a colorantului azoic (4) cu clorură de cianuril (tabelul 2).

Concluzii

1. Au fost obţinuţi coloranţi cationici sintetici cu grupa cuaternară izolată de sistemul cromofor, cu formula generală (2).

2. S-a stabilit că izolarea grupei cuaternare de sistemul cromofor cu ajutorul unei grupe izolante de tip (1) îmbunătăţeşte considerabil rezistenţa la lumină a coloranţilor cationici de tip (5), avînd grupa cuaternară direct legată de sistemul cromofor.

3. Buna rezistenţă la lumină conferită de prezenţa sistemului 1, 3, 5-triazinic nu permite stabilirea influenţei naturii grupei cuaternare, respectiv natura substituenţilor R′ şi R″.

Bibliografie

1. Porai-Koşiţ, B. A. Azokrositeli, Izd. Himia. Leningradskoe otdelenie, 1972, p. 113.
2. Arinici, L. V., Ufimţev, V. N. Jurnal vsesoiznogo himiceskogo obşcestva imeni Mendeleevo **1**, 1966, p. 21.
3. * * * Brevet elveţian 508017, 1971.
4. * * * Brevet elveţian 493601, 1970.
5. * * * Referativnii jurnal himii, 1960, 14559 II.
6. * * * Brevet elveţian 488773, 1970.
7. * * * Referativnii jurnal himii, 1963, 3H160 II.
8. * * * Brevet R.F.G. 1223082, 1966.
9. * * * Brevet englez 946998, 1964.

▲ ▲ ▲

AURELIA MEGHEA
CLAUDIA PANAIT

Tetrametilbenzidina și unii dintre produșii săi de oxidare cu clorit de sodiu

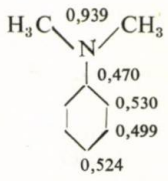
D.C.547.625:66.094.3

The occurrence of the following products in the oxidation of dimethylaniline with sodium chlorite in acid medium (pH⩽4) has been established by the study of electronic and spin electronic resonance spectra: tetramethylbenzidine, the diphenoquinone-4,4'-bis dimethylammonium and a radicalic intermediate. The reflexion spectrum and the thermic analysis have proved that the last compound separated in solid state was a charge transfer complex.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a pus în evidență formarea tetrametilbenzidinei (TMB) și a formei sale oxidate, sarea de difenochinon-4,4'-*bis*-dimetilimoniu (TMB^{2+}), cu clorit de sodiu, în mediu acid ($pH \leqslant 4$).

În această lucrare s-au separat compușii intermediari din sistem și s-au studiat proprietățile lor optice și magnetice în comparație cu ale celor obținuți prin sinteză, în scopul propunerii unui mecanism al procesului de oxidare cu clorit de sodiu.

În literatură, dimetilanilina (DMA) a fost oxidată în mediu acid, în principal, pe două căi: chimic și electrochimic.



Analiza distribuției densității electronice în molecula dimetilanilinei, printr-un calcul simplu OM — H ü c k e l [2], arată că există mai multe poziții capabile de cuplare prin oxidare. În mediu puternic acid, densitatea electronică mare pe azot este blocată prin protonare (formarea sării „oniu"), iar poziția orto este mai puțin preferată în atacul oxidativ, datorită împiedicării sterice provocate de substituentul voluminos dimetilamino. Din aceste considerente, în mediu acid are loc atacul în poziția para.

În consecință, în metodele chimice, s-au folosit oxidanți care acționează prin dehidrogenare. Cercetările efectuate în oxidarea electrochimică a DMA dovedesc același mecanism general.

Din studierea lucrărilor din literatură referitoare la prepararea chimică și electrochimică a TMB și a formelor sale oxidate din DMA se desprind următoarele concluzii:

— agenți oxidanți, ca: PbO_2(3), $KMnO_4$[4], $K_2Cr_2O_7$ [5], sistemul H_2O_2—peroxidază [6], HNO_2 [7, 8], fenil-iodozoacetat [9], $Pb(CH_3COO)_4$ [10], $Ce(SO_4)_2$ [11], determină o reacție energică și duc, în mediu acid, practic cantitativ la TMB^{2+};

— oxidarea TMB, produs intermediar, se datorește faptului că aceasta reacționează mai ușor decît DMA, ipoteză susținută și de potențialele lor de oxidare determinate polarografic [12]: $E_{DMA} = 0{,}6$ V, $E_{TMB} = 0{,}4$ V;

— prin oxidarea blîndă a TMB cu agenți oxidanți ce acționează printr-un electron — J_2, Br_2, $AgClO_4$ [13] — s-a pus în evidență și treapta intermediară radicalică $TMB^{\cdot+}$;

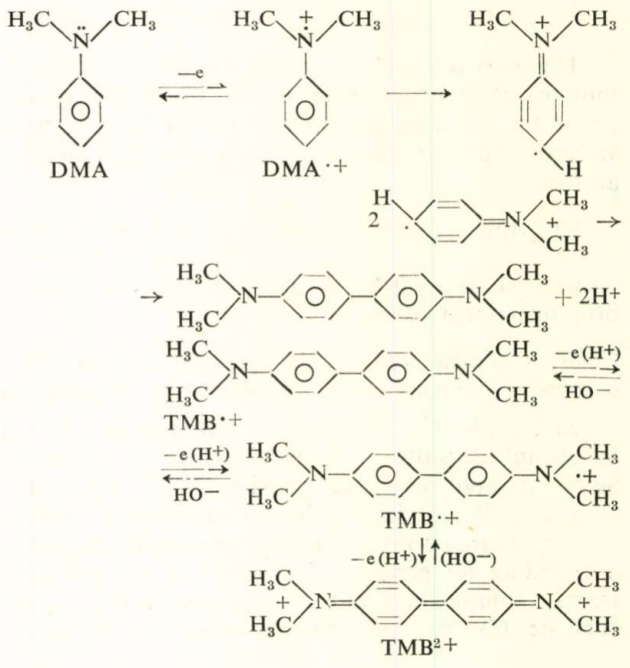
— echilibrul: $TMB \underset{HO^-}{\overset{-1e(H^+)}{\rightleftharpoons}} TMB^{\cdot+} \underset{HO^-}{\overset{-1e(H^+)}{\rightleftharpoons}} TMB^{2+}$

este determinat de *p*H-ul mediului de reacție;

— oxidarea electrochimică a DMA depinde de: natura electrozilor și a electrolitului, *p*H, concentrație, potențialul de oxidare, timp de oxidare etc. [2, 12, 14—22];

— determinările celor două constante de ionizare (K_1, K_2) [22], prin oxidarea electrochimică a TMB la *p*H diferit, au condus la următoarele valori medii: $K_1 = 10^{-8,3}$ și $K_2 = 10^{-10,3}$.

Pe baza ipotezelor lui S a u n d e r s și a datelor obținute prin metodele chimice și electrochimice indicate, s-a formulat următorul mecanism de oxidare a DMA în mediu acid:



Mecanismul ion-radicalic propus reuneşte cele două păreri asupra oxidării aminelor: ionic sau radicalic, rezolvînd astfel controversa din literatură.

Cercetările noastre anterioare [1, 23, 24] au dovedit că $NaClO_2$, în condiţiile date ($pH \leqslant 4$), acţionează prin ClO_2 ca agent monoelectronic de oxidare, cu dehidrogenare.

Date experimentale

1. *Preparare.* La o soluţie de DMA . HCl 10^{-1}M (limita de solubilitate) în apă acidulată cu HCl, se adaugă un mic exces dintr-o soluţie de $NaClO_2$. Apare imediat o culoare oranj. Prin alcalinizare, precipită TMB. Tetrametilbenzidina astfel obţinută a fost comparată cu cea preparată prin metoda lui U l m a n n şi D i e t e r l e [25] (p.t. = 196°C).

Conducînd reacţia de oxidare, fie a DMA, fie a TMB, cu $NaClO_2$ în sistem eterogen (exces de amină) şi adăugînd ulterior, picătură cu picătură, soluţie de HCl 10^{-1}M, s-a obţinut un precipitat verde. Deşi apariţia acestui precipitat [3, 5], a fost semnalată în literatură, nu există date privitoare la structura sa.

Spectrele RES ale unor suspensii de compus verde în diferiţi solvenţi, precum şi spectrele de reflexie (UV, V, IR) şi analiza termică a compusului, solid au dovedit, în funcţie de condiţii, atît prezenţa ion-radicalului semichinonic, $TMB^{\cdot+}$, cît şi a complexului său molecular cu transfer de sarcină.

2. *Spectre RES.* Măsurătorile au fost făcute cu un spectrometru tip JEOL, în banda X, spectrele compusului în apă (*a*), în dioxan (*b*), în benzen (*c*) şi în dimetilformamidă (*d*) fiind redate în figura 1.

a. Suspensia verde în apă dă un semnal foarte slab, format dintr-un singlet. Intensitatea mică se datoreşte mod-checkului slab al apei.

b. În dioxan, s-a obţinut o rezolvare de triplet tot de intensitate mică.

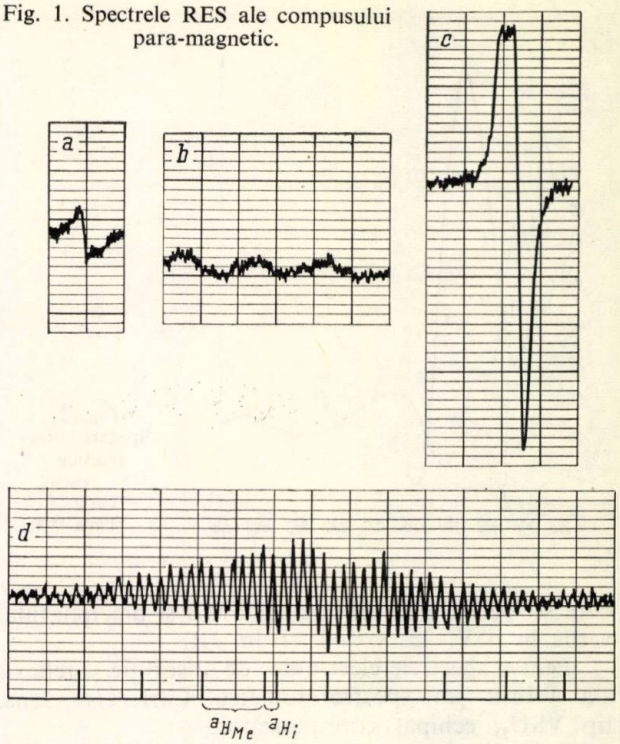
c. În benzen, cu un mod-check foarte bun, s-a obţinut o linie intensă îngustă, dar nerezolvată.

d. În dimetilformamidă, s-a obţinut un spectru parţial rezolvat, compus din 54 de linii detectabile, formînd 9 grupe de cîte 6 linii, similar celui găsit pe cale electrochimică de G a l u s şi A d a m s [12].

Semnalele de singlet în apă şi benzen dovedesc prezenţa unui compus paramagnetic. Diferenţa de intensitate se datoreşte naturii solvenţilor: benzenul, solvent nepolar, este un bun mediu pentru spectrometria RES şi, totodată, un mai bun dizolvant pentru compuşii aromatici.

Paramagnetismul compusului verde, în suspensie sau în solvenţi neapoşi (benzen), poate fi atribuit complexului molecular cu transfer de sarcină al cation-radicalului $TMB^{\cdot+}$, semnalat încă din 1958 de B a c k şi colaboratorii [26].

Fig. 1. Spectrele RES ale compusului para-magnetic.



Rezolvarea slabă în dioxan s-ar putea atribui unei uşoare disocieri a complexului în ion-radicalul $TMB^{\cdot+}$. Această ipoteză este confirmată de spectrul RES al compusului verde în dimetilformamidă, în care, datorită separării mai puternice a sarcinilor, apare o rezolvare suficientă pentru a atribui structura ion-radicalului $TMB^{\cdot+}$, în concordanţă cu datele din literatură [12, 27, 28]. Scindarea mai mare, în 9 linii, s-a atribuit celor 8 protoni metilici ($a_{H_{CH_3}}$ = = 4,6 G), iar cea mai mică (a_{H_i} = 0,84 G) — protonilor fenilici.

Posibilitatea detectării spectrului RES al acestui radical cu viaţă scurtă în soluţie, prin metoda chimică simplă dată de autori se explică prin existenţa sistemului eterogen, care permite generarea continuă de radicali, similar proceselor ce au loc la oxidarea electrochimică sau la detectarea prin sistem de curgere continuă [13, 29].

3. *Spectre optice.* În literatură există puţine date referitoare la spectrele $TMB^{\cdot+}$ şi TMB^{2+}. Este semnalată frecvent, pentru identificare sau în măsurători cinetice [7, 21, 22], banda de la 459 nm a formei chinoniminice TMB^{2+}. Lipsesc spectrele în UV ale acestor compuşi, precum şi interpretările benzilor electronice.

Autorii au obţinut spectrele de absorbţie în vizibil şi în UV ale TMB în metanol şi TMB^{2+} în apă, pre-

Tabelul 1

Tranziţii / Compus	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Cromofor ionic	
	λ	ε	λ	ε	λ	ε
DMA	251	14 000	299	230	—	
TMB	310	32 100	290	umăr	—	
$TMB^{\cdot+}X^-$	304		390—420	umăr	650	
$TMB^{2+}X_2^-$	250	92 800			460	240 000
Ion de dimetilfucsonimoniu					480	16 000

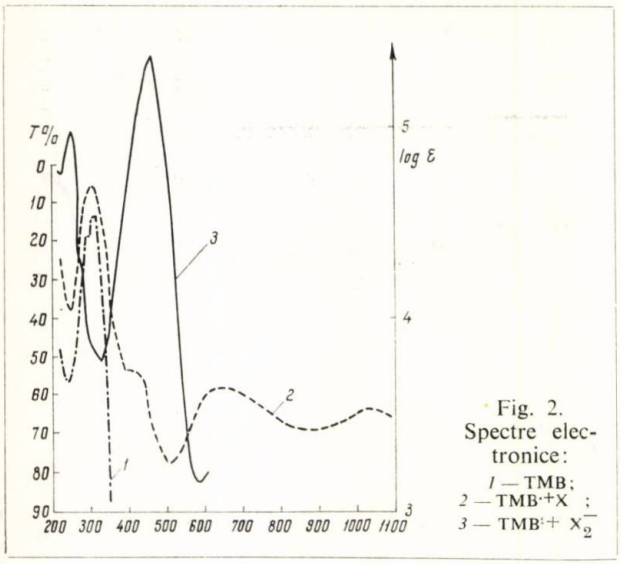


Fig. 2. Spectre electronice: *1* — TMB; *2* — $TMB^{\cdot+}X^-$; *3* — $TMB^{2+}X_2^-$

cum şi spectrele de reflexie ale TMB şi precipitatului verde în UV, în vizibil şi în IR.

Pentru spectrele electronice de absorbţie şi reflexie s-a folosit un spectrofotometru Carl-Zeiss Jena, tip VSU_1, echipat corespunzător.

Spectrele de absorbţie şi reflexie în UV ale TMB prezintă o bună concordanţă între ele. Se observă o bandă intensă la 310 nm cu un umăr în absorbţie, care se rezolvă mai bine în reflexie.

În figura 2 se dau spectrele electronice ale celor trei compuşi, iar caracteristicile lor spectrale sînt prezentate în tabelul 1, comparativ cu ale altor compuşi cunoscuţi.

În cazul TMB s-a atribuit banda de la 310 nm unei tranziţii $\pi \rightarrow \pi^*$ a sistemului aromatic conjugat, obţinută printr-o puternică deplasare batocromă ($\Delta\lambda = 60$ nm) şi hipercromă a benzii corespunzătoare din DMA. Umărul ce însoţeşte banda poate fi atribuit tranziţiei interzise $n \rightarrow \pi^*$ a substituentului dimetilamino. Pierderea rezolvării în spectrul în metanol, faţă de spectrul de reflexie, se datoreşte, evident, polarităţii solventului.

Chinondiimina $TMB^{2+}X_2^-$ prezintă două benzi de absorbţie intense la 250 şi 460 nm. Banda din UV se atribuie unei tranziţii de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ permise, caracteristică sistemului de duble legături, dar mult deplasată batocrom datorită ionizării.

Banda de la 460 nm este caracteristică cromoforului chinoniminic. La ionul de difenilfucsonimoniu ea apare la 480 nm, uşor deplasată batocrom în urma slabei contribuţii conjugative a celor două inele fenilice impiedicate steric. Datorită cromoforului dicationic, intensitatea acestei benzi creşte considerabil.

În cazul compusului solid verde, spectrul de reflexie prezintă o bandă intensă în UV (304 nm) atribuită tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$, un maxim în vizibil, la 650 nm, care determină culoarea, un umăr pronunţat între 390 şi 420 nm şi un maxim slab la 1 040 nm.

Spectrele electronice ale compusului obţinut prin fotoionizarea TMB [20] sau oxidarea ei cu brom în soluţie etanolică [31] au indicat existenţa a două benzi: 471 şi 1 040 nm, respectiv 467 şi 1 000 nm. Autorii [20, 31] atribuie aceste benzi cation-radicalului $TMB^{\cdot+}$ liber, format în procesul de oxidare.

Takemoto şi colaboratorii [31] observă în soluţia alcoolică, răcită pînă la —117°C, o deplasare de la 476 şi 1 000 nm la 400 şi 660 nm, pe care o atribuie dimerizării ion-radicalului.

Analiza termică efectuată de autori acestui studiu asupra compusului solid verde n-a pus în evidenţă existenţa pînă la temperatura de topire, 196°C, a unui efect termic ce ar putea fi atribuit unei dimerizări. În consecinţă se presupune că în compusul verde există un complex molecular cu transfer de sarcină al cation-radicalului $TMB^{\cdot+}$. Banda de la 650 nm poate fi atribuită efectului cromofor datorat ionului, iar umărul de la 390—420 nm — tranziţiei $n \rightarrow \pi^*$, puternic perturbată de apariţia interacţiei ionice.

Concluzii

— Prin analiza spectrelor electronice şi RES, s-a stabilit apariţia următorilor produşi în oxidarea dimetilanilinei cu clorit de sodiu în mediu acid: tetrametilbenzidina, forma sa oxidată, chinodiiminică şi un intermediar radicalic.

— Spectrul de reflexie şi analiza termică au dovedit că ultimul compus, separat în stare solidă, este un complex cu transfer de sarcină.

Bibliografie

1. Albert, F. M. ,Meghea, A. şi Panait, C. Anal. Univ. Bucureşti (ser. St. Nat. Chimie) **2**, 1971, p. 153.
2. Hand, R., Melicharek, M., Scoggin, D. I., Stotz, R., Carpenter, A. K. şi Nelson, R. F. Collect. Czech. Chem. Commun **36**, nr. 2, 1971, p. 842.
3. Lauth, Ch. — Compt. Rend. **111**, 1890, p. 886.
4. Willstätter, R. şi Kalb, L Ber. **37**, 1904, p. 3761.
5. König şi Seifert Ber. **67**, nr **9**, 1934, p. 2112.
6. Naylor, F. T. şi Saunders, B. C. J. Chem. Soc. 1950, p. 3519.
7. Lang, F. M. şi Auris, G. Compt. Rend. **229**, 1949, p. 658, 834.
8. Lang, F. M. şi Magdalena, Th. Bull. Soc. Chim. France 1953, p. 966; 1954, p. 1043.
9. Mitchell, I. şi Pausaker, K. H. Australian J. Chim. **10**, 1957, p. 460.
10. Matrka, M. şi Sagner, Z. Collection Czech. Chem. Commun **27**] 1962, p. 1722.
11. Sterba, V., Sagner, Z. şi Matrka, M. Collection Czech. Chem. Commun **30**, nr. 7, p. 2475, 1965, p. 477.
12. Galus, Z. şi Adams, R. N. J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2061.
13. Horsman, G. Proc. Colloq. Ampère **14**, 1966, p. 578.
14. Fichter Fr. şi Rothenberger, E. Helvetica Chim. Acta **5**, 1922, p. 166.
15. Piette, L. H., Ludwig, P. şi Adams, R. N. J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 3909.
16. Mizogncni, T. şi Adams, R. N. J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2058.
17. Galus, Z., White, R. M., Rowland, F. S. şi Adams, R. N., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2065.
18. Seo, E. T., Nelson, R. F., Fritsch, F. M., Mareoux, L. S., Leedy, D. W. şi Adams, R. N. J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1966, p. 3498.
19. Dubois, J. E., Lacaze, P. C. şi Aranda, A. Compt. Rend **260** nr. 12, 1965, p. 3383.
20. Dubois J., E. şi Aranda, A. J.Chim.Phys. **63** nr. 7—8, 1966, p. 1082.
21. Dvorak, V., Nemec, I. şi Zyka, J. Microchem. J. **12** nr.1 p.99; nr. 3, 1967, p. 324
22. Saget, I. P. şi Plichon V. Bull. Soc. Chim. France nr. 4, 1969, p.1395.
23. Albert, F. M., şi Meghea, A. Rev. Roumaine Chim. **15**, nr. 3, 1970, p. 395
24. Albert, F. M. Meghea, A. şi Panait, C. Anal. Univ. Bucureşti (ser. St.Nat. Chimie) **2**, 1970, p. 87
25. Ulmann, şi Dieterle, Ber. **37**, 1904, p.29.
26. Buck, H. M. Rupinski J. H. şi Oosterhoff L. J. Mol. Phys. **1**, 1958, p. 1961.
27. Fritsch, I. M. şi Adams, R. N. J.Chem. Phys. **43**, nr. 6, 1965, p.1887.
28. Smejtek, P. Honzl, I., şi Metalova, V. Collection Czech. Chem. Commun **30**, nr. 11 1965, p.3875
29. Fox, W.M. şi Waters, W. A. J. Chem.Soc. Suppl. 1964, p. 6010.
30. Krog, U., Rueppel,, H. Witt H. T.. Ber. Bunsenges Physik Chem. **67**, nr. 8, 1963, p. 795
31. Takemoto, K., Matsusaka, H., Nakayama, S., Suzuki, K., şi Ooschika, J. Bull. Chem. Soc. Japan **41**, nr. 3, 1968, p764

VASILIEV M. FARZALIEV
MARCEL LUCA
ATAEV S. ALIEV
FAIK F. MUGANLINSKII
MAMEDOV M. GUSEINOV

Studiul eficacității antioxidante a unor derivați ai naftolilor

D.C.547.659.3:66.094.382

The paper presents the results of experiments concerning the antioxidizing action of some alkylnaphtols (4-hexil-1-naphtol, 1-hexil-2-naphtol) and of their derivate compounds containing suplhur (2,2-tio-bis 4-hexil-1-naphtol).
The experiments carried out have demonstrated that alkylnaphtols are efficient as inhibitors, especially those of alkyl-1-naphtol type. A very good antioxidizing action has been shown by the derivate compounds containing sulphur: 2,2-ditio-bis-(4-hexil-1-naphtol) and 2,2-ditio-bis (4-hexil-1-naphtol).

În prezent, în calitate de inhibitori de oxidare a diferitelor materiale (hidrocarburi, materiale plastice etc.) o largă utilizare o au fenolii și naftolii. Un mare număr de cercetări au arătat că introducerea radicalilor alchilici în nucleul moleculei fenolului duce la o îmbunătățire simțitoare a eficacității antioxidante a acestuia. În afară de aceasta, cercetările efectuate în ultimii ani în domeniul obținerii diferiților derivați ai fenolilor și studiul lor în calitate de inhibitor de oxidare au arătat că derivații cu conținut de sulf ai fenolilor sînt inhibitori deosebit de eficace [2]. Dacă în domeniul sintezei și studiului inhibitorilor de oxidare de tip fenolici s-au efectuat un număr mare de lucrări, nu același lucru se poate spune și despre domeniul naftolilor, unde cercetările sînt limitate numai la studiul 1 și 2-naftolilor.

Din cele arătate reiese că un deosebit interes a reprezentat studiul proprietăților inhibitoare ale unor derivați ai 1- și 2-naftolilor.

În această lucrare, sînt prezentate rezultatele cercetării privind acțiunea antioxidantă a unor alchilnaftoli și a derivaților cu sulf ai acestora asupra oxidării cumenului (cumenul a fost luat în calitate de hidrocarbură model, întrucît pentru acesta se cunosc mecanismul de oxidare și constanta vitezei de formare a radicalilor peroxi [3].

Întrucît acțiunea naftolilor de inhibare a oxidării cumenului constă în reacția cu radicalii peroxidici [1], în lucrare a fost studiată reacția radicalului peroxidului de cumil cu inhibitorii amintiți.

Partea experimentală

În calitate de derivați alchilici ai naftolilor au fost studiați 1-hexil-1-naftolul, 4-hexil-1-naftolul, obținuți după o metodă descrisă în literatură [4], iar dintre derivații cu conținut de sulf 2,2-tio-*bis*-(4-hexil-1-naftolul) și 2,2-ditio-*bis* (4-hexil-1-naftolul), obținuți prin interacțiunea 4-hexil-1-naftolului corespunzător cu protoclorură de sulf și clorură de sulf.

Cinetica oxidării cumenului a fost studiată în funcție de oxigenul consumat. În experiențele de oxidare a cumenului în prezență de inhibitori, drept inițiator de oxidare a fost utilizat azo-*bis*-izobutironitril (AIBN).

Eficacitatea acțiunii inhibitorilor a fost caracterizată cu ajutorul constantei de viteză (K_7) a reacției inhibitorului cu radicalul peroxid și al coeficientului stoichiometric al inhibării *(f)* (*f* reprezintă numărul de radicali peroxi care reacționează cu o moleculă de inhibitor).

Pentru calculul constantei de viteză (K_7), curbele cinetice de consum al oxigenului au fost exprimate în coordonatele: $O_2^{-1} - t^{-1}$; din panta dreptei obținute s-a calculat raportul $\frac{f K_7 [In H]}{K_2 [RH] V_i}$ (după metoda descrisă de D e n i s o v [6]).

În calcul au fost utilizate următoarele valori: viteza de inițiere a oxidării: $V_i = 1.10^5$ s^{-1} [3], constanta vitezei reacției de formare a peroxizilor: $K_2 =$ = 1,5 l/mol.s [3] și [RH] = 7,17 mol/l.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Experiențele în domeniul oxidării inițiate a cumenului în prezența inhibitorilor amintiți, la temperatura

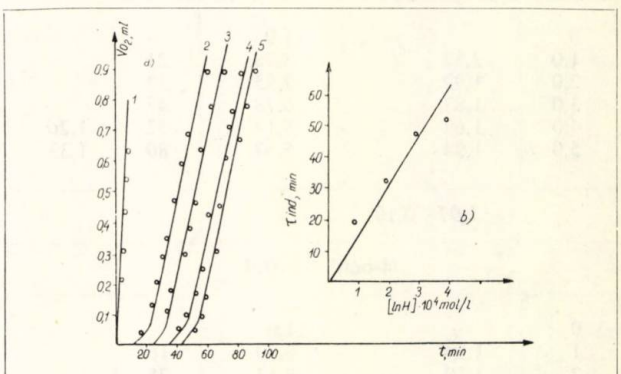


Fig. 1:
a) Curbele cinetice ale oxidării inițiate a cumolului în prezența diferitelor concentrații de 4-hexil-l-naftol; T° = 60°C, [AIBN] = $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l. *1* — [In H] = O; *2* = $1 \cdot 10^{-4}$; *3* = $2 \cdot 10^{-4}$; *4* = $3 \cdot 10^{-4}$; *5* = $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
b) Dependența perioadei de inducție funcție de concentrația de 4-hexil-l-naftol.

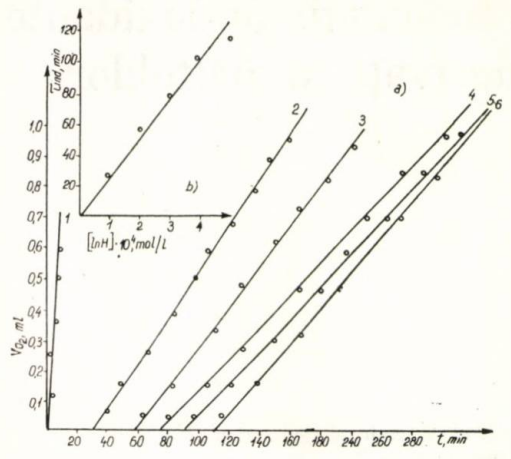


Fig. 2:

a) Curbele cinetice ale oxidării inițiate a cumenului în prezența diferitelor concentrații de 2,2-tio-bis (4 hexilnaftol); T° = 60°C; [AIBN] = $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; *1* — [InH] = 0 *2* = $1 \cdot 10^{-4}$; *3* = $2 \cdot 10^{-4}$; *4* = $3 \cdot 10^{-4}$; *5* = $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
b) Dependența perioadei de inducție funcție de concentrația 2,2-tio-bis(4-hexil-l-naftolului).

de 60°C, au arătat că aceştia au o acţiune deosebit de energică de întrerupere a reacţiei de oxidare în lanţ; în cursul perioadei de inducţie, oxigenul practic nu se consumă (fig. 1, 2, 3), ceea ce demonstrează că inhibitorii studiaţi reacţionează cu radicalii peroxi.

Coeficientul stoichiometric al inhibării (f), calculat în funcţie de perioada de inducţie (τ) pentru fiecare inhibitor şi constanta de viteză (K_7) sînt date în tabelele 1, 2, 3.

Aşa cum se vede din tabelul 1, valoarea coeficientului stoichiometric al inhibării (f) şi constanta

Tabelul 1

VALORILE PERIOADEI DE INDUCŢIE (τ) şi ALE COEFICIENTULUI STOICHIOMETRIC AL INHIBĂRII (f), ÎN CAZUL OXIDĂRII INIŢIATE A CUMENULUI, ÎN PREZENŢA DERIVAŢILOR ALCHILI AI 1-NAFTOLULUI; TEMPERATURA 60°C, INIŢIATOR AIBN ÎN CONCENTRAŢIE DE 2.10^{-2} MOL/l.

[In H]10^4 mol/l	f	$V_{O_2}^{\infty} 10^6$, mol/l.s	τ_{ind} min.	$K_7 10^{-5}$ 1/mol.s
4-hexil-1-naftol				
0	—	11,0	—	—
1,0	2,52	8,98	21	—
2,0	1,92	7,95	32	—
3,0	1,87	6,78	47	—
4,0	1,62	8,17	52	1,26
5,0	1,94	5,57	80	1,33
	1,97+0,10			
4-octil-1-naftol				
0	—	11,0	—	—
1	1,94	8,99	16	—
2	1,50	8,14	25	—
3	1,30	8,54	32	—
4	1,26	10,00	42	1,1
5	1,30	9,75	54	
	1,46+0,15			

Tabelul 2

VALORILE PERIOADEI DE INDUCŢIE (τ) ŞI AL COEFICIENTULUI STOICHIOMETRIC AL INHIBĂRII (f), ÎN CAZUL OXIDĂRII INIŢIATE A CUMENULUI ÎN PREZENŢA DERIVAŢILOR ALCHILICI AI 2-NAFTOLULUI; TEMPERATURA 60°C, INIŢIATOR AIBN ÎN CONCENTRAŢIE DE 2.10^{-2} MOL/l.

[InH]10^4 mol/l	f	$V_{O_2}^{\infty} 10^6$ mol/l.s	τ_{ind} min.
1-hexil-2-naftol			
0	—	11,0	—
1	2,52	9,3	21
2	1,92	9,3	32
3	1,70	8,8	42
4	1,41	10,0	47
	1,88+0,12		
1-octil-2-naftol			
0	—	11,0	—
1	2,88	10,8	24
2	1,70	8,15	28
3	1,98	5,2	48
5	2,00	7,06	83
	2,14+0,15		

Tabelul 3

VALORILE PERIOADEI DE INDUCŢIE (τ) ŞI ALE COEFICIENTULUI STOICHIOMETRIC AL INHIBĂRII (f), ÎN CAZUL OXIDĂRII INIŢIATE A CUMENULUI ÎN PREZENŢA COMPUŞILOR CU SULF AI DERIVAŢILOR ALCHILICI AI 1-NAFTOLULUI; TEMPERATURA 60°C, INIŢIATOR AIBN ÎN CONCENTRAŢIE DE 2.10^{-2} MOL/l.

[InH]10^4 mol/l	f	$V_{O_2}^{\infty} 10^6$ mol/l.s	τ_{ind} min.
2,2-tio-bis-(4-hexil-1-naftol)			
0	—	11,0	—
1	3,02	2,8	33
2	3,5	2,46	58
3	3,2	1,96	76
4	3,02	2,36	101
5	3,15	2,38	116
2,2-ditio-bis-(4-hexil-1-naftol)			
0	—	11,0	—
1	4,80	2,04	40
2	4,10	2,00	70
3	3,68	1,86	92
4	3,50	1,84	114
	4,02+0,10		

vitezei interacţiunii radicalilor peroxi ai cumenului cu inhibitorul (K_7) pentru 4-hexil-1-naftol este mai mare decît cea a 4-octil-1-naftolului. Pentru derivaţii alchilici ai 2-naftolului (tabelul 2), valoarea lui (f) s-a dovedit a fi apropiată de 2. Trebuie subliniat că pentru derivaţii alchilici ai 2-naftolului valorile

(K_7) au fost atît de ridicate încît nu s-au putut calcula. Aşadar, derivaţii alchilici ai 2-naftolului, în ceea ce priveşte activitatea lor de inhibare, depăşesc derivaţii alchilici ai 1-naftolului.

Din datele prezentate în tabelele 1 şi 2 din figura 1, se observă că, după terminarea perioadei de inducţie, viteza de consumare a oxigenului este destul de mare şi rămîne constantă, ceea ce demonstrează că produsele rezultate în urma interacţiunii derivaţilor alchilici ai naftolilor cu radicalii peroxi nu manifestă o acţiune de frînare a oxidării.

După cum rezultă din datele redate în tabelul 3 pentru derivaţii cu sulf ai alchilnaftolilor, valoarea coeficientului stoichiometric al inhibării (f) este de aproape două ori mai mare decît pentru derivaţii alchilici ai 1-naftolului. Trebuie subliniat faptul că valoarea lui (f) pentru 2,2-ditio-*bis*-(4-hexil-1-naftol) este puţin mai mare decît pentru 2,2-tio-*bis*-(4-hexil-1-naftol). Acest fapt probabil este legat de prezenţa a doi atomi de sulf în molecula primului inhibitor.

La fel ca şi în cazul derivaţilor alchilici ai 2-naftolului, constanta (K_7) pentru derivaţii cu sulf ai alchil-1-naftolilor nu s-a putut determina, din cauza valorii ei ridicate.

Pentru derivaţii cu sulf ai alchilnaftolilor viteza de oxidare după terminarea perioadei de inducţie este cu mult mai mică decît viteza oxidării în absenţa inhibitorului (vezi tabelul 3, figurile 2 şi 3). Aceasta demonstrează că produsele transformării acestor inhibitori posedă o activitate de inhibare. Aşadar introducerea atomului de sulf în molecula alchilnaftolilor ridică puternic eficacitatea antioxidantă a acestora.

Concluzii

1. S-a stabilit că toţi inhibitorii studiaţi — alchil naftolii şi derivaţii cu sulf ai acestora, frînează energic oxidarea iniţiată a cumenului, datorită reacţiei acestora cu radicalii peroxi.

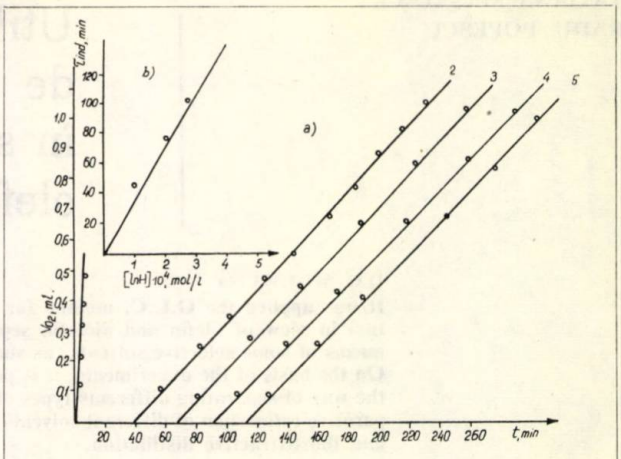


Fig. 3:

a) Curbele cinetice ale oxidării iniţiate a cumenului în prezenţa diferitelor concentraţii de 2,2-ditio-bis(4-hexil-1-naftol); T° = 60°C; [AIBN] = $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l; *1* — [InH] = O; *2* = $1 \cdot 10^{-4}$; *3* = $2 \cdot 10^{-4}$; *4* = $3 \cdot 10^{-4}$; *5* = $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

b) Dependenţa perioadei de inducţie funcţie de concentraţia 2,2-ditio-bis(4-hexil-1-naftolului).

2. În ceea ce priveşte activitatea antioxidantă, derivaţii alchilici ai 2-naftolului depăşesc derivaţii alchilici ai 1-naftolului.

3. Introducerea atomilor de sulf în molecula alchil-naftolului ridică simţitor eficacitatea antioxidantă a acestuia.

Bibliografie

1. Emanuel, N. M., Denisov, E. T., Maizus, Z. K., „Tepnie reacţii ochislenia uglevodorodov v jidcoi faze", izd „Nauka", Moscova, 1965.
2. Aliev, A. S., Farzaliev, V. M., Abdullaeva, F. A., Denisov, E. T. Neftehimia, vol. 15, nr. 6, 1975.
3. Denisov, E. T. Constanti scorosti gomolitices chin jidrofaznih reacţii, izd. Nauka, Moscva, 1971.
4. Guseinov, M., M. Munganlinschii, F. F., Luca, M, Kasianov, V. V. Ucionie zapischi Az. Neftehim, nr. 8, 1975.
5. Vaisbergher, A., Proscauer. E., Rid dic, Dj., Tuls, E. Organiceschie rastvoriteli Izd. inostr. liter., Moscova, 1958.
6. Denisov, E. T., Haritonov, V. V., Fedorova V. V. Preprint Metod transformaţii chineticeschih crivih cac sposoobenchi effectivnosti inghibitorov ochislenia, Cernogolovca, S.S.S.R. 1973.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A SCHIMBĂTORILOR DE IONI FOSFORILAŢI

BREVET R.S.R. NR. 58803

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a schimbătorilor de ioni fosforilaţi, care conţin în structura lor grupe funcţionale fosfonoase sau fosfonice.

Procedeul conform invenţiei constă în fosforilarea copolimerilor macroporoşi cu PCl_3 în prezenţă de $AlCl_3$.

Copolimerul utilizat este ales dintre stirenacrilonitrildivinilbenzen, stirenmetacrilat de metildivinilbenzen, stirenmetacrilat de etildivinilbenzen sau stirenmetacrilat de *n*-butildivinilbenzen, la care conţinutul de metacrilat de alchil variază între 1—30%, iar conţinutul de divinilbenzen variază între 8—25% şi se aduce în contact cu o cantitate de 8—15 moli/mol copolimer, PCl_3 în prezenţa unei cantităţi de 1,2—3 moli/mol copolimer, $AlCl_3$ anhidridă, la o temperatură de 73—75°C, după care se separă perlele de copolimer fosforilat, prin filtrare. Îndepărtarea $AlCl_3$ şi PCl_3 absorbite de perlele de copolimer precum şi hidroliza grupelor P — Cl se realizează în mod cunoscut.

În vederea obţinerii schimbătorilor de ioni cu grupe fosforice, perlele de copolimer fosforilate şi dezactivate, se tratează cu acid azotic 63%, timp de 6 ore, la temperatura de 20—50°C, după care se spală cu apă.

Dosar nr. 70689
Data înregistrării: 26.04.1972
Data publicării: 25.07.1975

Int. Cl.: Co8 F 15/18
Co8 F 15/22
Cl.: 39 c 25/05

Autori:
Chim. Florin-Neculai Popescu
Ing. Elena Simona Percec
Chim. Ignat Poinescu
Chim. Ioan Petrariu

Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" Iaşi

TATIANA MASALSCKY
RADU POPESCU

Utilizarea coeficienților de activitate la diluție infinită, în studiul separării hidrocarburilor olefinice și diolefinice

D.C. 547.3:543.544

It was applied the G.L.C. method for the calculation of selectivity at infinite dilution in view of olefin and diolefin separation, from other hydrocarbons types, by means of some selective solvents, as such or with antisolvent (water).
On the basis of the experiments, it is possible to obtain interesting conclusions about the way of separating differents types of mixed hydrocarbons and regarding the comparative estimation of different solvents which are used in the liquid-liquid extraction and the extractive distillation.

Separarea prin extracție sau distilare extractivă a olefinelor și diolefinelor presupune găsirea unor solvenți sau amestecuri de solvenți selectivi, cu proprietăți superioare, în special, în ceea ce privește selectivitatea și puterea de solvire. Aceste procedee presupun existența unor amestecuri neideale multicomponente, a căror abatere de la comportarea soluțiilor ideale este în funcție de structura chimică a solventului. Deoarece cu relațiile de calcul bazate pe termodinamica soluțiilor de neelectroliți nu se pot obține cu suficientă exactitate date privind performanțele unor substanțe, folosite ca solvenți selectivi, sînt necesare lucrări experimentale laborioase pentru alegerea acestora, dintr-o gamă variată de compuși organici cu structuri diverse, conținînd una sau mai multe grupe funcționale. Pentru limitarea numărului de experiențe, Deal și Derr [3, 5] au propus selecționarea substanțelor, în primă aproximație, pe baza coeficienților de activitate la diluție infinită, ai hidrocarburilor în solvenți (γ°). Ei au găsit că selectivitatea separării prin extracție a două hidrocarburi este $\beta^0_{12} \approx {}^1\gamma^0_2/\gamma^0_1$; coeficienții de distribuție ai unei hidrocarburi, la diluție infinită în solvent, sînt: $m^0_1 - 1/\gamma^0_1$., $m^0_2 \approx 1/\gamma^0_2$, iar volatilitatea relativă a două hidrocarburi, în prezența solventului, mărimea care interesează în distilarea extractivă $\alpha_{12} \approx \beta^0_{12}\,(P_1/P_2)$.

În afară de indicațiile pe care le furnizează coeficienții de activitate, tot în perioade de triere se iau în considerație proprietățile fizico-chimice ale substanțelor, cum ar fi: densitatea, temperatura de fierbere și de topire, polaritatea, viscozitatea, căldura specifică, entalpia de vaporizare, precum și toxicitatea, inflamabilitatea, stabilitatea termică și chimică, solubilitatea cu apă etc.

Modul de lucru

În literatură există puține date referitoare la coeficienții de activitate (γ°) ai olefinelor și aparțin lui Gerster, Deal și Derr, care le-au obținut prin cromatografie gaz-lichid sau prin metoda echilibrului lichid-vapori [3, 5, 13]. Pierotti, Deal, Black, Helpinstill, Weimar și Pransuitz [1, 2, 7, 8, 14] indică metode aproximative, bazate pe corelații empirice, pentru calculul γ°, ținînd cont de parametrii de solubilitate (δ) și de polaritate (τ), ai hidrocarburilor și solvenților.

Datele experimentale s-au obținut pe un cromatograf Beckman, cu detector de termoconductibilitate, în curent de gaz purtător, (hidrogen). Solvenții utilizați au fost purificați, iar hidrocarburile au fost de puritate spectrală. S-a lucrat în domeniul de temperaturi 0—60°C, iar în cazul amestecurilor de solvent cu apă s-a folosit o metodă modificată [9, 10, 11].

Interpretarea rezultatelor experimentale

Așa cum se arată în tabelul 1, selectivitatea separării hidrocarburilor olefinice, diolefinice sau aromatice de hidrocarburile parafinice, scade cu creșterea temperaturii în intervalul 15—60°C. Valorile selectivității pentru olefine selecționează sulfolanul cu și fără apă, urmat de N-metilpirolidonă (NMP), cu și fără apă, și apoi de dimetilsulfoxid (DMSO), dimetilformamidă (DMFA), coprolactamă cu apă (K), monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG) și trietilenglicol (TEG). Valoarea maximă a fost găsită pentru sulfolan cu 10% apă, la temperatura de 15°C ($\beta^\circ = 3{,}06$), celelalte valori fiind în jurul valorii $\beta^\circ = 2$.

În ceea ce privește separarea diolefinelor de parafine (de exemplu dimetilbutadiena de hexan), selectivitățile sînt de 2—3 ori mai mari decît cele ale olefinelor, valorile experimentale indicînd cea mai mare selectivitate tot pentru sulfolan cu apă ($\beta^\circ = 6{,}2$).

Între valorile selectivității diverselor clase de hidrocarburi s-au găsit corelații de forma:
$\log \cdot (\beta^\circ)$ hexan/hexenă $= a \log (\beta^\circ)$ hexan/benzen;
$\log \cdot (\beta^\circ)$ hexan/dimetilbutadiénă $= b \log (\beta^\circ)$ hexan/benzen; a și b fiind constante pentru toți solvenții, cu și fără apă, la diverse temperaturi. În figura 1, se reprezintă grafic dependența selectivității hidrocarburilor cu 6 atomi de carbon, la temperatura de 25°C. Deoarece în literatura de specialitate se găsesc numeroase date referitoare la selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice de cele parafinice, este posibil, cu ajutorul figurii 1, să se găsească selectivitatea separării olefinelor și diolefinelor de parafine, fiind posibile și unele aproximări în ceea ce privește separarea unor hidrocarburi olefinice cu alt număr de atomi de carbon. Se pare că datele nu pot fi extrapolate și pentru selectivitatea diolefinelor (cel puțin în seria aleasă), deoarece diferențele dintre valorile selectivității butadienei, izoprenului și dimetilbutadienei sînt foarte mari (și se datoresc, probabil, efectelor de împiedicare sterică pe care le introduce prezența unei grupe metil în plus).

Așa cum se poate vedea din tabelul 2, valorii maxime în privința separării butadienei de butan

Tabelul 1

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚII CU TEMPERATURA, PENTRU HIDROCARBURI CU 6 ATOMI DE CARBON

Solvent		t_1, °C	γ°_{H}	$\gamma^{\circ}_{c6'}$	$\gamma^{\circ}_{c6''}$	$\gamma^{\circ}_{B.}$	$\beta^{\circ}_{H/C6'}$	$\beta^{\circ}_{H/C6''}$	$\beta^{\circ}_{H/B.}$
Sulfolan		15	83,7	28,0	15,0	2,2	2,99	5,57	37,7
		25	74,0	26,0	13,5	2,2	2,84	5,42	33,6
		45	58,2	22,6	11,5	2,1	2,58	5,07	27,5
		60	48,0	20,5	10,0	2,1	2,34	4,80	22,8
	+10% apa	15	235,0	76,0	38,0	4,25	3,06	6,20	55,3
		25	205,0	68,5	34,0	4,23	2,99	6,05	48,5
		45	160,0	54,0	27,0	4,21	2,94	5,90	38,1
		60	132,0	48,0	23,2	4,20	2,75	5,70	31,4
DMSO		15	72,0	37,9	14,4	3,53	1,90	5,00	20,4
		25	59,0	39,2	12,8	3,40	1,05	4,60	17,4
		45	40,2	23,5	19,3	3,19	1,71	3,90	12,6
		60	31,5	19,3	6,99	3,03	1,615	3,50	10,42
	+10% apa	15	152,0	70,0	27,8	6,17	2,17	5,47	24,7
		25	145,0	67,0	26,8	6,00	2,16	5,42	24,1
		45	135,0	63,0	25,0	5,80	2,15	5,40	23,3
		60	127,0	60,0	23,8	5,70	2,12	5,33	22,3
NMP		15	14,3	7,3	3,45	1,18	1,96	4,15	12,1
		25	13,0	6,7	3,20	1,12	1,94	4,07	11,6
		45	10,5	5,6	2,80	1,05	1,88	3,75	10,0
		60	8,0	5,05	2,55	1,00	1,82	3,60	8,9
	+10% apă	15	46,5	21,0	9,4	2,2	2,21	4,95	21,10
		25	42,2	18,4	8,7	7,15	2,17	4,75	19,65
		45	37,0	17,5	7,8	2,1	2,41	4,70	17,60
		60	34,0	16,2	7,05	2,06	2,04	4,67	16,00
K	+20% apă	25	90,0	44,5	20,0	5,6	2,02	4,50	16,40
		45	67,0	35,5	15,5	5,1	1,88	4,30	13,10
DMFA		15	19,0	9,4	4,52	1,3	2,05	4,20	14,65
		25	16,0	8,3	4,15	1,29	1,93	3,86	12,40
		45	12,2	6,7	3,62	1,28	1,82	3,37	9,55
		60	10,3	5,9	3,30	1,27	1,68	3,00	8,10
	+10% apa	15	70,5	—	—	3,8	—	—	18,5
		25	63,8	—	—	3,8	—	—	16,9
MEG		25	630,0	280,0	118,0	31,0	2,24	5,27	22,6
		45	548,0	265,0	108,0	24,6	2,06	5,07	20,6
DEG		25	105,0	48,0	20,0	6,8	2,19	5,25	15,5
		45	78,0	38,3	17,5	6,6	2,04	4,45	11,8
TEG		25	61,0	33,0	13,8	4,7	1,85	4,41	13,0
		45	48,6	29,5	11,2	4,48	1,65	4,34	10,85

($\beta^{\circ} = 7,3$), în cazul sulfolanului, îi corespunde selectivitatea $\beta^{\circ} = 3,3$ pentru separarea izopren—pentan și $\beta^{\circ} = 5,42$, pentru separarea dimetil-butadienei de hexan. Din tabelul 2, se poate observa că separarea dimetilbutadienei de hexan, pentru toți solvenții analizați, este cu mult mai ușoară, decît a izoprenului de pentan. Din cele arătate se poate trage concluzia că cei mai selectivi solvenți utilizați la extracția hidrocarburilor aromatice prezintă selectivitățile cele mai mari și pentru olefine și diolefine, valorile acestora fiind însă cu mult mai mici decît în cazul hidrocarburilor aromatice.

Deoarece în extracție coeficienții de distribuție par a fi cel puțin la fel de importanți ca selectivitatea (avînd repercusiuni asupra rației de solvent și, deci, asupra cheltuielilor curente de operare), în tabelul 3 se prezintă valorile m° ale pentanului și pentenei pentru solvenții la care s-au obținut valori $m^{\circ} \approx 0,1$. Dintre aceștia s-au ales sulfolanul, NMP și DMFA În același tabel se prezintă și valorile calculate pe baza unor date din literatură [5], pentru alte tipuri de substanțe.

După cum se poate observa din tabelul 3, solvenți ca sulfolanul, NMP, DMFA și acetonitrilul, au selectivitatea $1,8 < \beta^{\circ} < 3,27$, dar prezintă coeficienți de distribuție cu valori $m^{\circ} < 0,2$. Adaosul de apă la sulfolan și NMP mărește destul de puțin selectivitatea dar reduce mult coeficienții de distribuție. Pentru substanțe ca furfurolul și acetona (folosite mai demult la separarea olefinelor și diolefinelor), selectivitatea are valori $\beta^{\circ} \approx 2$, iar coeficienții de distribuție

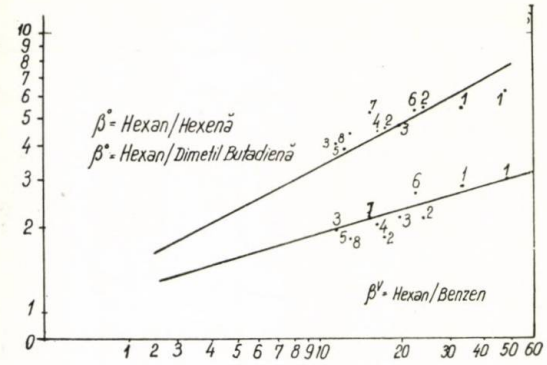


Fig. 1. Corelația dintre selectivitatea separării 1-hexenei, dimetilbutadienei și benzenului de hexan la 25°C; *1,1'* — sulfolan cu și fără apă; *2,2'* — DMSO, cu și fără apă; *3,3'* — NMP cu și fără apă; *4* — caprolactama cu 20% apă; *5* — DMFA; *6* — MEG; *7* — DEG; *8* — TEG

Tabelul 2

SELECTIVITATEA LA DILUȚIE INFINITĂ, PENTRU SEPARAREA DIOLEFINELOR DE PARAFINE, ÎN DIVERȘI SOLVENȚI, LA 25°C

Solvent	$\beta^0_{C4''}$	$\beta^0_{C5''}$	$\beta^0_{C6''}$
Sulfolan	6,4	3,3	5,42
+ 10% apă	7,3	3,4	5,96
NMP	4,2	2,75	4,07
+ 10% apă	5,8	3,20	5,05
DMSO	5,53	3,05	4,60
+ 10% apă	6,10	3,20	5,42
DMFA	4,7	2,74	3,84
MEG	—	3,00	5,27
DEG	—	2,72	5,20
TEG	—	2,41	4,41
K + 20% apă	4,75	2,79	4,30

pentru acetonă sînt mai mari decît pentru ceilalți solvenți. În același tabel se prezintă valori $m°$ și $\beta°$ pentru MEC și tetrahidrofuran, substanțe care au selectivitatea $1{,}41 < \beta° < 1{,}73$, dar prezintă coeficienți de distribuție neobișnuit de mari:

$$0{,}417 < m° < 0{,}910.$$

Deoarece nu se cunoaște dependența legică dintre $m°$ și $\beta°$, pentru fiecare solvent în parte, și fiind dată relația relativ contradictorie dintre cele două mărimi, s-a ales drept criteriu comun de apreciere a solvenților produsul $m° \cdot \beta° \cdot$ Din tabelul 3 se poate observa că valoarea acestui produs, în cazul separării pentenei de pentan, este maximă atunci cînd $m°$ este mare, situînd solvenții într-o altă ordine decît cea discutată referitor la tabelul 1, pe baza selectivității. Valorile maxime pentru $m° \cdot \beta°$ s-au obținut pentru MEC și tetrahidrofuran, la temperaturi mai mari, în timp ce sulfolanul prezintă valori foarte mici.

La nivelul diolefinelor, coeficienții de distribuție sînt mai mari decît la olefine și prezintă pentru unii solvenți valori comparabile cu cele întîlnite la hidrocarburile aromatice (tabelul 4), valorile maxime obținîndu-se pentru NMP și DMFA. În ceea ce privește valoarea produsului $m° \cdot \beta°$., valorile maxime s-au obținut pentru aceiași solvenți, NMP și DMFA, urmînd sulfolanul, DMSO, N M P + apă, T E G, K, D E G., sulfolan + apă, și M E G. Se poate observa că prezența apei mărește $\beta°$, dar reduce

Tabelul 3

VARIAȚIA COEFICIENȚILOR DE DISTRIBUȚIE, A SELECTIVITĂȚII ȘI A PRODUSULUI $m°\beta°$, PENTRU SEPARAREA 1-PENTENEI DE n-PENTAN, LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIVERȘI SOLVENȚI ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Solvent	t, C°	$\gamma°_{nC_5}$	$\gamma°_{C_5}$	$m°_C$	$\beta°_C$	$\beta° \times m°$
Sulfolan	0	85	26	0,0384	3,27	0,1255
	25	55	18,5	0,0542	3,02	0,1635
	35	46	16,6	0,0603	2,89	0,1740
	45	42	15	0,0667	2,83	0,1885
Sulfolan + 10% apă	0	201	65	0,0154	3,10	0,0478
	25	143	47,5	0,0210	3,01	0,0632
	35	126	43	0,0232	2,93	0,0680
	45	112	39	0,0256	2,86	0,0733
NMP	0	14,10	6,53	0,153	2,16	0,330
	25	10,74	5,48	0,182	1,97	0,358
	35	9,87	5,18	0,193	1,90	0,367
	45	9,00	4,90	0,284	1,83	0,374
NMP+10% apă	0	39,2	17,6	0,0570	2,23	0,127
	25	32,0	14,5	0,0688	2,22	0,151
	35	29,8	13,5	0,0743	2,22	0,163
	45	27,8	12,7	0,0788	2,19	0,172
DMFA	0	18,75	8,63	0,166	2,17	0,252
	25	14,06	7,18	0,139	1,96	0,273
	35	12,77	6,67	0,150	1,92	0,288
	45	11,33	6,30	0,159	1,80	0,288
Acetonitril	0	27,29	12,00	0,0834	2,27	0,189
	25	20,40	9,45	0,1055	2,16	0,228
	35	17,28	8,68	0,1150	1,99	0,229
	45	15,42	7,97	0,1255	1,94	0,231
Furfurol	0	22,43	11,33	0,0880	1,98	0,174
	25	16,55	8,85	0,1130	1,87	0,212
	35	14,68	8,12	0,1230	1,81	0,223
	45	13,40	7,49	0,1340	1,75	0,235
Acetona	0	6,79	3,69	0,272	1,84	0,500
	25	5,28	3,16	0,316	1,67	0,528
	35	4,81	2,94	0,340	1,64	0,557
	45	4,41	2,80	0,357	1,58	0,563
Metiletilcetonă	0	4,15	2,40	0,417	1,73	0,722
	25	3,42	2,11	0,475	1,62	0,770
	35	3,18	2,00	0,495	1,58	0,780
	45	2,99	1,92	0,522	1,56	0,813
Tetrahidrofuran	0	1,97	1,40	0,714	1,41	1,006
	25	1,72	1,22	0,817	1,41	1,150
	35	1,63	1,10	0,910	1,42	1,292
	45	1,55	9,10	0,910	1,42	1,292

aproape la jumătate $m°$, astfel că apar efecte defavorabile asupra produsului $m° \cdot \beta°$. Pentru toți solvenții studiați, $m°$ și produsul $m° \cdot \beta°$ cresc cu mărirea temperaturii, în intervalul 0—45°C.

Referitor la diolefine, nu s-a dispus de date de literatură, așa încît rezultatele experimentale nu au putut fi comparate cu valori obținute pentru alți solvenți.

În ceea ce privește distilarea extractivă, rația de solvent este dictată de necesitatea obținerii unei volatilități relative $\left(\alpha_{12} = \frac{y_1}{x_1} / \frac{x_2}{y_2} \right)$ cît mai mari (fig. 2), aceasta fiind însă limitată de domeniul de omogenitate al fazei lichide, respectiv, de o valoare de „saturație". Cu ajutorul coeficienților de activitate

Tabelul 4

COEFICIENȚI DE DISTRIBUȚIE ȘI SELECTIVITATE PENTRU SEPARAREA DIMETILBUTADIENĂ — HEXAN

Solvent	t, °C	m° C_6''	β°	m° β°
DMFA	15	0,221	4,2	0,93
	25	0,241	3,85	0,93
	45	0,277	3,40	0,94
	60	0,303	3,04	0,93
Sulfolan	15	0,0667	5,57	0,37
	25	0,0739	5,42	0,40
	45	0,0868	5,07	0,44
	60	0,1000	4,80	0,48
+ 10% apa	15	0,0263	6,20	0,162
	25	0,0294	6,05	0,178
	45	0,0371	5,90	0,219
	60	0,0432	5,70	0,247
DMSO	15	0,0692	5,00	0,3460
	25	0,078	4,6	0,3590
	45	0,0965	3,9	0,3760
	60	0,119	3,5	0,3860
+ 10% apa	15	0,035	5,65	0,198
	25	0,038	5,53	0,206
	45	0,041	5,22	0,214
	60	0,043	5,05	0,218
NMP	15	0,290	4,15	1,205
	25	0,312	4,07	1,270
	45	0,357	3,75	1,340
	60	0,383	3,60	1,420
+ 10% apa	15	0,106	4,94	0,524
	25	0,115	4,82	0,554
	45	0,130	4,80	0,625
	60	0,142	4,80	0,681
K + 20% apa	25	0,050	4,49	0,224
	45	0,064	4,44	0,286
MEG	25	0,0085	5,27	0,0450
	45	0,0092	5,07	0,0468
DEG	25	0,0465	5,25	0,2440
	45	0,050	5,01	0,2500
TEG	25	0,072	4,41	0,319
	45	0,089	4,34	0,382

la diluție infinită se poate obține o valoare orientativă pentru volatilitatea relativă, $\alpha^\circ_{12} = \beta^\circ_{12}$ (P_1/P_2). Ca și în cazul altor separări, în distilarea extractivă, factorii determinanți par a fi atît selectivitatea (cu implicații asupra volatilității relative, deci asupra numărului de echilibre teoretice), cît și coeficienții de distribuție (cu implicații asupra rației de solvent). Această afirmație pare a fi confirmată de faptul că procesele de separare a diolefinelor și olefinelor prin distilare extractivă evoluează spre solvenți pentru care atît selectivitatea, cît și coeficienții de distribuție sînt mari (de exemplu NMP pentru care $m^\circ \cdot \beta^\circ \approx 1{,}2$, față de un solvent utilizat la început, furfurolul, pentru care $m^\circ \cdot \beta^\circ \approx 0{,}2$).

Concluzii

Și în cazul separării olefinelor și diolefinelor de parafine, coeficienții de activitate la diluție infinită

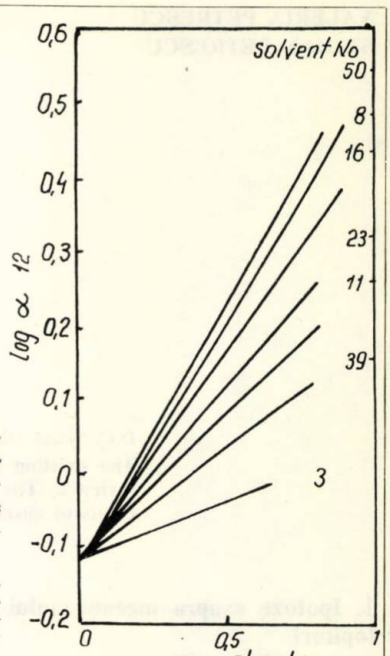


Fig. 2. Variația volatilității relative a 2-metil-2-butenei și izoprenului în funcție de concentrația solventului [4]:

50—NMP ; *8*—γ—butirolactemă; *16*—metil-lactat; *23*—DMFA; *14* — diaceton-alcool; *38*—Lutidină; *3* — amil-amină.

permit trierea solvenților selectivi dintr-un grup de substanțe. Din variația acestora, în funcție de temperatura și conținut de antisolvenți (uzual apa), se pot obține informații cu privire la parametrii tehnologici la care urmează să se facă cercetările ulterioare la diluție finită.

Pare indicată alegerea solvenților cu selectivitate ($\beta^\circ > 2$) pentru separarea olefinelor de parafine, a diolefinelor de olefine și ($\beta^\circ > 4$) pentru separarea diolefinelor de parafine, dar care să aibe un coeficient de distribuție $m^\circ \geqslant 0{,}2$.

Ca și la extracție, în distilarea extractivă, produsul $m^\circ \times \beta^\circ$ pare a fi criteriu util în aprecierea solvenților.

Așa cum se arată în literatură [12] dacă s-a găsit un solvent de distilare extractivă care are volatilitatea relativă 2, pentru o separare dată, este necesar ca selectivitatea extracției să fie cel puțin egală cu șase pentru un cost echivalent al celor două procese. Din acest punct de vedere, deoarece valorile selectivității sînt destul de mici la separarea olefinelor și diolefinelor de parafine (sau între ele), se preferă, cel puțin pînă în prezent, pentru toți solvenții, distilarea extractivă.

Bibliografie

1. Black, C., I.E.C. 50 1958, p. 351
2. Black, C., Derr, E. J., Papadoupoulos, M. N., J. E.C. 55, nr. 8 1963, p.40
3. Deal, C. H., Derr E. L., I.E.C — P.D.D., 3 nr. 4 1964, p. 395
4. Enomoto, M. Bull. Japan. Petrol. Inst. 13 nr. 2, 1971, p. 169
5. Gerster, J. A., John, A., Gorton, Eklund, J. Chem. Eng. Date 5 nr. 4 1960, p. 423.
6. Gerster, J. A. Chem. Eng. Progr. 65, nr. 9 1969, p. 43
7. Helpinstell, J. G., Winkle, M. I.E.C. — P.D.D. 7, nr. 2, 1968, p. 213
8. Pierotti, G. J. Deal, C. H., Derr, E.L., I.E.C., 51, nr. 1. 1959, p. 95
9. Popescu, R., Blidisel, I., Papa, E., Rev. Chim. 18, nr. 12, 1967, p. 746.
10. Popescu, R., Blidisel, I., Grigoriu, D. Petrol și Gaze. Supl. nr. 19, 1960, p. 167
11. Popescu, R., Blidisel, I., Grigoriu, D. Petrol și Gaze 22, nr. 2, 1971, p. 111, 145
12. Sounders, Mott, Chem. Eng. Progr. 60, nr. 2, 1964, p. 75,
13. Tassios, D. P., I.E.C. — P.D.D., 11, nr. 1, 1972, p. 43
14. Weimar, R. F., Prausnitz, J. M., Hydroc. Process, 44, nr. 9, 1965, p. 237

* * *

VALERIA PETRESCU
STOIAN PETRESCU

Difuziunea clorului gazos în cloruri topite

D.C. 542.63:546.13

The existing hypotheses concerning the mechanism of chlorine diffusion in melts are reviewed. The values given by the relevant literature as concerns the diffusion coefficients of gaseous chlorine in melted chlorides are presented in a systematic way.

1. Ipotoze asupra mecanismului difuziunii clorului în topituri

Pentru a înţelege cinetica proceselor care au loc cu participarea clorului dizolvat în topituri este absolut necesar să se cunoască solubilitatea clorului şi să existe date asupra coeficientului lui de difuziune.

Se constată că coeficientul de difuziune al clorului dizolvat depinde substanţial de natura cationilor prezenţi în topitură.

Valorile găsite pentru coeficientul de difuziune al clorului (D_{Cl_2}) în clorurile metalelor alcaline pure topite şi în amestecurile lor, precum şi în alte cloruri ($AgCl$; $PbCl_2$), exceptînd $MgCl_2$, se plasează în jurul ordinelor de mărime 10^{-3}—10^{-4} cm^2/s, ceea ce este cu 1—2 ordine de mărime mai mult decît ar fi de aşteptat în mod normal, prin comparaţie cu coeficientul de difuziune al ionului Cl^- în sărurile respective.

După cum apreciază van N o r m a n [1], motivul acestor anomalii în comportarea clorului dizolvat, din punctul de vedere al coeficientului de difuziune, nu este încă perfect elucidat.

Cercetătorii sovietici U k ş h e, L e o n o v a, R y a b u k h i n şi B u k u n [2], care au studiat într-o serie de articole difuziunea clorului în săruri topite dau totuşi o explicaţie calitativă acestei comportări anormale a clorului în topiturile respective. Ei consideră că în clorura topită în care se dizolvă clor se stabileşte următorul echilibru:

$$Cl_2 + Cl^- \rightleftarrows Cl_3^- \qquad (1)$$

ceea ce ar explica valoarea relativ mare a lui D_{Cl_2} (tabelul 1), deoarece difuziunea, în acest caz, ar avea un caracter reactiv, desfăşurîndu-se într-un lanţ de acte elementare de formare şi disociere a complecşilor Cl_3^-.

Şi van N o r m a n şi T i v e r s [1] consideră că formarea ionilor Cl_3^- constituie o explicaţie plauzibilă pentru anomalia constatată în ceea ce priveşte ordinul de mărime al coeficientului de difuziune al clorului în cloruri topite (tabelele 1,2).

De altfel, prezenţa ionului liniar Cl_3^- în topiturile respective a fost constatată prin metode spectrale [8]. Evident, în sarea topită moleculele de Cl_2 se pot instala în „goluri" şi în locurile vacante din cvasireţeaua lichidului, putîndu-se deplasa în două moduri:

a) deplasare prin translaţie dintr-o poziţie de echilibru, într-o altă poziţie de echilibru; adică conform cu un mecanism de tip obişnuit Frenkel;

b) pe calea formării şi descompunerii ionului Cl_3^- adică după un mecanism de tip Grottus:

$$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3^- \rightarrow Cl^- + Cl_2 \qquad (2)$$

R a y b u k h i n explică valoarea mai mare cu 1—2 ordine de mărime a coeficientului de difuziune al clorului, faţă de valorile coeficienţilor de difuziune ai gazelor în săruri topite, printr-un mecanism de schimb de electroni între ionii Cl^- şi Cl_2 dizolvat:

$$\overset{\bar{e}}{\downarrow Cl^\circ \quad Cl^-} \rightarrow \overset{\bar{e}}{\downarrow Cl^\circ \quad Cl^-} \rightarrow Cl^\circ \qquad (3)$$

Sensul acestui proces este acelaşi cu cel al difuziunii obişnuite, determinat de gradientul de concentraţie al clorului dizolvat, însă viteza sa poate fi mult mai mare.

După van N o r m a n, formarea ionilor Cl_3^- ar avea loc prin mecanismul în lanţ de conducţie de tip Grottus (3), mecanism admis şi de cercetătorii sovietici [2]. Cu excepţia coeficientului de difuziune al clorului în eutecticul LiCl—KCl la 400°C, D_{Cl_2} rămîne aproape constant în cazul determinărilor lui van Norman şi Tivers. Aceasta implică o valoare mică pentru energia de activare a difuziunii. Şi această constatare este în favoarea posibilităţii de apariţie a unui proces de tip Grottus, care necesită o valoare mică pentru energia de activare a difuziunii.

Este cunoscut [9] că, în cazul unui mecanism de mişcare prin translaţie în topituri, coeficientul de difuziune respectă destul de bine ecuaţia lui Stock-Einstein, adică este invers proporţional cu raza particulei care se deplasează. Raza moleculei de clor în stare gazoasă este apropiată de 2Å, iar raza cristalografică a ionului de clor este egală cu 1,81 Å. Este clar atunci că coeficientul de difuziune prin translaţie al moleculelor de Cl_2 nu poate să se abată mult de la valorile autodifuziunii ionilor de Cl^- în aceleaşi topituri. Conform cu determinările lui B o c k r i s şi H o o p e r [10] valorile coeficientului de difuziune

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENTULUI DE DIFUZIUNE AL CLORULUI (D_{Cl_2}) ÎN DIVERSE CLORURI PURE TOPITE

Sistem	T, °C	$D.10^4$, cm²/s	Referința
KCl	775	36	[3]
	812	1,80	
	816	2,7	
	837	2,17	[4]
	844	2,32	
	870	2,35	
	900	2,4	
NaCl	800	21,5	[3]
	830	6,1	
	867	5,9	[4]
	905	5,2	
LiCl	662	31,8	
	825	4,2	[5]
RbCl	733	0,94	
	735	0,65	
	745	0,93	
	757	0,80	[6]
	775	0,94	
	800	1,01	
	840	1,01	
	881	0,92	
CsCl	680	1,22	
	736	1,15	
	789	1,57	[4]
	837	1,45	
	884	1,50	
$PbCl_2$	585	3,5	[1]
AgCl	518	3,7	[1]

al ionului (D_{Cl^-}) în topitura de NaCl cresc în intervalul de temperaturi 840—980°C de la $7 \cdot 10^{-6}$ pînă la $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, iar în topitura de CsCl de la $4 \cdot 10^{-6}$ la $6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, în intervalul 670—790°C.

Pe de altă parte, din determinările lui Leonova și colaboratorii [4,11] rezultă că coeficientul de difuziune al clorului dizolvat (D_{Cl_2}), în aceleași condiții, pentru NaCl scade de la $6 \cdot 10^{-4}$ la $5 \cdot 10^{-4}$, iar pentru CsCl crește de la $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ la $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm²/s. Cu alte cuvinte, transportul clorului molecular în halogenurile metalelor alcaline topite are loc după mecanismul de tip Grottus, deoarece D_{Cl_2} este mai mare decît D_{Cl^-} cu 1,5—2 ordine de mărime. Deosebirea în ceea ce privește variația lui D_{Cl_2} cu temperatura, în diverse topituri, s-ar putea să fie legată de deosebirile existente între structurile lichidelor respective. În sărurile cu cationi mici (Li^+, Na^+), împachetarea compactă a ionilor între ei permite contactul dintre anion-anion (raza ionului de clor Cl^- fiind relativ mare). În acest fel, probabilitatea stabilirii acestui contact scade odată cu creșterea temperaturii, ca urmare a intensificării mișcării de oscilație a ionilor. În consecință, în acest caz scade probabilitatea de formare a ionilor Cl_3^- și,în mod corespunzător, scade și coeficientul de difuziune al clorului (D_{Cl_2}) odată cu creșterea temperaturii, deoarece contribuția lanțurilor Grottus la mecanismul de difuziune scade cu diminuarea numărului de ioni de Cl_3^- [5,11,12]. Dimpotrivă, în sărurile cu cationi mari (K^+, Cs^+), contactul anionilor este posibil numai ca urmare a mișcării de oscilație și a distrugerii împachetării cristaline. De aceea, în aceste săruri coeficientul de difuziune al clorului dizolvat crește cu temperatura [4,5,11,12].

În topiturile care conțin $MgCl_2$, ca urmare a apariției unor complecși de tipul $MgCl_2$, $MgCl_3^-$, ionii de Cl^- apar ca legați, și deci nu pot participa la formarea ionilor de Cl_3^- și, prin aceasta, la deplasarea clorului molecular. Din acest motiv, în aceste cazuri începe să predomine mecanismul de translație la transportul clorului prin difuziune. În consecință, coeficientul de difuziune D_{Cl_2} în aceste sisteme se apropie de coeficientul de autodifuziune ai ionilor [2] Cl^-.

2. Determinarea cronopotențiometrică a coeficientului de difuziune al clorului gazos în cloruri topite

Cea mai folosită metodă pentru determinarea coeficientului de difuziune al ionilor și al gazelor dizolvate în săruri topite este metoda cronopoten-

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENTULUI DE DIFUZIUNE AL CLORULUI (D_{Cl_2}) ÎN UNELE AMESTECURI DE CLORURI TOPITE

Sistem	T °C	$D.10^4$, cm²/s	Referința
NaCl—KCl 1:1	658	9,5	[3]
LiCl—KCl	410—500	0,03	[7]
	400	0,6	
	450	1,6	
	500	1,7	[1]
	550	1,5	
$KCl—MgCl_2$	500	4,7	[3]
$MgCl_2$—NaCl 3:1	679	0,05	
	700	0,1	
	590	0,2	
	663	0,26	
	744	0,76	[2]
	792	0,8	
	852	0,108	
1:3	676	2,24	
	730	1,5	
	780	1,1	
$MgCl_2$—KCl	653	0,1	
3:1	640	0,28	
1:1	668	0,42	
	704	0,48	[2]
	867	0,84	
	640	1,34	
1:3	737	1,78	
	788	2,18	
AgCl—KCl 1:1	400	0,35	[16]

ţiometrică, care constă în măsurarea variaţiei potenţialului unui electrod în funcţie de timp în decursul unei electrolize care se desfăşoară la intensitate de curent constantă [13].

La baza metodei cronopotenţiometrice se află cunoscuta ecuaţie a lui Sand [13]. Ea permite calculul coeficientului de difuziune (cronopotenţiometric) în situaţia în care se cunoaşte concentraţia şi se măsoară timpul de tranziţie pentru o densitate de curent dată:

$$D = \frac{\tau}{\pi}\left(\frac{2i}{nFC^{\circ}}\right)^2, \qquad (4)$$

unde:

τ este tipul de tranziţie caracteristic unui sistem, s;
i — densitatea de curent; A/cm²;
C° — concentraţia moleculelor de gaz dizolvate în condiţiile de echilibru gaz-topitură la presiunea egală cu o atmosferă, mol/cm³;
n,F — au semnificaţiile cunoscute.

Coeficientul cronopotenţiometric de difuziune se mai poate obţine şi din panta dreptei $i\,\tau^{1/2}$ funcţie de C°, pantă care are valoarea $nF\pi^{1/2}\,D^{1/2}$.

Tehnica cronopotenţiometrică este aplicată la săruri topite, începînd cu 1957, de către Laitinen şi Ferguson [14] care au aplicat ecuaţia lui Sand pentru determinarea coeficienţilor de difuziune ai unor ioni metalici în eutecticul topit LiCl — KCl. Cele mai multe studii experimentale care folosesc metoda cronopotenţiometriei s-au făcut pentru determinarea coeficienţilor de difuziune ai ionilor în săruri topite.

Determinarea coeficienţilor de difuziune ai unor gaze dizolvate în săruri topite pe baza metodei cronopotenţiometrice este de dată mai recentă. Astfel, în ceea ce priveşte clorul dizolvat în halogenuri topite primele determinări de acest gen aparţin lui Ryabukhin [3] care, pentru determinarea coeficientului de difuziune al clorului dizolvat în sărurile topite pure NaCl, KCl şi în amestecurile KCl — NaCl, KCl — $MgCl_2$, a folosit un catod în formă de placă confecţionată din platină. Deoarece platina se dizolvă în topitura saturată cu clor la temperaturi ridicate, s-a ţinut cont de difuziunea ionilor de platină Pt^{2+}

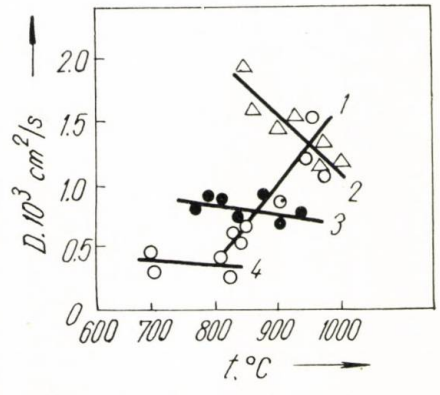


Fig. 1. Valorile coeficientului de difuziune al clorului dizolvat în topitură:
1 — KCl; *2* — NaCl; *3* — KCl + NaCl (1:1); *4* — KCl + $MgCl_2$(1:1)

Tabelul 3

VALORILE LUI D_o, α, t_o PENTRU SISTEMELE STUDIATE DE RYABUKHIN

Sistemul	$D_o \cdot 10^3$, cm²/s	$\alpha \cdot 10^6$, cm²/s.grad	t_o, °C	Interval de temperaturi, °C
KCl	0,36	6,3	775	830—960
NaCl	2,15	—4,8	800	840—1000
NaCl—KCl 1:1	0,95	—0,9	658	740—840
KCl—$MgCl_2$ 1:1	0,47	—0,5	550	690—830

de la electrod în sarea topită, obţinîndu-se un termen de corecţie în ecuaţia lui Sand:

$$\frac{2i_o\,\tau^{1/2}}{nF\pi^{1/2}} = D_{Cl_2}^{1/2}\,C_{Cl_2}^{0}\left[1 + \frac{2}{\pi}\,\mathrm{arc\,tg}\left(\frac{\tau}{t_o}\right)^{1/2}\right], \qquad (5)$$

în care:

n este valenţa ionilor de platină;
t_0 — timpul măsurat din momentul scufundării electrodului în topitură pînă în momentul declanşării curentului i_o.

Valorile coeficientului de difuziune al clorului, determinate cu relaţia (5), se plasează la diferite temperaturi pe nişte linii drepte avînd pante foarte diferite, în funcţie de natura sistemului (fig. 1):

$$D = D_o + \alpha(t - t_o). \qquad (6)$$

În tabelul 3 sînt reproduse [3] valorile lui D_o, α, t_o şi domeniul de temperatură pentru sistemele studiate de Ryabukhin.

Aceste rezultate au atras atenţia asupra importanţei pe care o prezintă asimetria structurii lichidului ionic în ceea ce priveşte transferul prin difuziune al moleculelor de clor. Aceasta poate fi legată, de exemplu, de creşterea concentraţiei ionilor complecşi de tipul Cl_3^-, atunci cînd în reţeaua cationică a topiturii simetria este distrusă, precum şi de mecanismul reactiv de deplasare a moleculelor de clor.

Ulterior, Leonova, Ryabukhin şi Ukşhe [5] renunţă la electrodul de platină, în favoarea unui electrod de cărbune vitros. La valori relativ mici ale densităţii de curent, determinarea tranzientului τ s-a făcut nu direct de pe cronopotenţiograme, ci folosind o metodă grafică bazată pe relaţia:

$$t^{1/2}/\tau^{1/2} = 1 + \exp\left(-\frac{nF}{RT}\,\Delta\varphi\right), \qquad (7)$$

prin reprezentarea expresiei $\exp(-nF\Delta\varphi/RT)$ funcţie de $\sqrt{t}$ şi extrapolare liniară.

Bek şi Burenkov [15] folosesc pentru determinarea timpului de tranziţie o tehnică deosebită de cea osciloscopică. Ei folosesc un numărător de impulsuri, un sistem de trigherare şi un releu pentru a afla numărul de perioade ale unui curent alternativ de frecvenţă cunoscută care trece prin celulă în timpul modificării potenţialului de la valoarea iniţială pînă la o valoare finală prestabilită (corespunzătoare sfîrşitului procesului de tranziţie). Autorii afirmă că rezultatele obţinute în acest mod sînt practic aceleaşi cu cele obţinute prin metoda oscilografică.

Se remarcă că dependenţa lui D_{Cl_2} de temperatură este anormală, atît la clorurile pure, cît şi la

amestecuri [12]. La amestecul echimolar NaCl — KCl curba D_{Cl_2}/t prezintă un minim la o temperatură de circa 780°C (fig. 2).

În cercetările lor asupra RbCl, Leonova şi Ukşhe [7] au constatat că la acest sistem D_{Cl_2} nu variază cu temperatura.

Tot ei [11] constată că la determinarea coeficientului de difuzie D_{Cl_2} în LiCl nu se poate folosi metoda cronopotenţiometrică, din cauza interferenţei undei de ionizare a clorului cu descărcarea ionului de litiu pe electrodul de grafit. Ei au folosit metoda determinării impedanţei faradice la abateri mici de la echilibru. Valoarea obţinută pentru D_{Cl_2}, $3{,}18 \cdot 10^{-3}$ cm²/s este cu două ordine de mărime mai mare decît valoarea D_{Cl^-} în aceeaşi topitură. Aceasta era de aşteptat, deoarece se observă că valoarea lui D_{Cl_2} creşte în următoarea succesiune: CsCl, KCl, NaCl (tabelul 1).

Ivanovskii şi Nekrasov [17] au determinat coeficientul de difuziune a clorului D_{Cl_2} în topituri pure (NaCl, KCl, CsCl) şi în amestecul NaCl + KCl într-un domeniu larg de temperaturi, pe baza vitezei de dizolvare a bulelor de clor. Se constată că valorile obţinute prin această metodă diferă substanţial, fiind mai mici, decît cele obţinute prin metoda cronopotenţiometrică (tabelul 1). De asemenea se observă şi prin această metodă o aceiaşi influenţă a cationilor din sare asupra coeficientului de difuziune care creşte mergînd de la CsCl la LiCl.

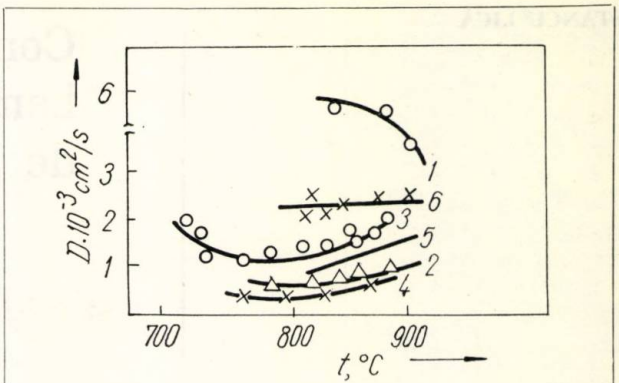


Fig. 2. Valorile coeficientului de difuziune al clorului în topituri la presiunea de 1 atm:
1 — NaCl; *2* — 25% KCl; *3* — 50% KCl; *4* — 75%KCl; *5* — 87,5% KCl; *6* — KCl.

3. Concluzii

Se constată că coeficientul de difuziune a Cl_2 dizolvat în cloruri topite depinde substanţial de natura cationilor existenţi în topitură, ordinul de mărime fiind în general (cu excepţia $MgCl_2$) cu 1—2 ordine de mărime mai mare decît ar fi de aşteptat în mod normal, prin comparaţie cu coeficientul de difuziune al ionului de Cl^- în sărurile respective, fapt care se explică printr-un mecanism de tip Grottus, adică prin formarea şi descompunerea ionului Cl_3^-.

Metoda cronopotenţiometrică constituie pînă în prezent baza determinărilor experimentale, indicate în literatură, pentru coeficientul de difuziune D_{Cl_2}, deşi în ultima vreme s-au raportat şi determinări prin alte metode [17].

Bibliografie

1. van Norman, J. D., Tivers, R. J. „Molten Salts", Ed. G. Mamantov, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 509.
2. Ukşhe, E. A., Leonova, L. S., Yavanova, G. N. şi Bukun, G. N. Electrokhimija, 7 1971., p. 390
3. Raybukhin, Yu. M. Zhur fiz. Khim., **39**, 1965, p. 2927
4. Leonova, L. S., Ryabukhin, Yu. M. şi Ukşhe, E. A., Elektrokimija, **5**, 1969, p. 210
5. Ukşhe, E. A. şi Leonova, L. S. Elektrokhimija, **6**, 1970 p. 1423
6. Leonova, L. S. şi Ukşhe, E. A. Elektrokhimija, **6**, 1970, p. 892
7. Potter, A. E., Del Duka, B. S. NASA Tech. Note Nr. D-4175 1967; Chem. Abstr., **68**, 1968, p. 18105
8. Greenberg, J. şi Sundheim, B. R. J. Chem. Phys., **29**, 1958, p. 1029
9. Bloom, G. şi Bockris, J.O'.M. „Stroenie rasplavlennih solei", Mir, Moskva, 1966, p. 54.
10. Bockris, J. O'. M. şi Hooper, G. M. Discuss, Faraday Soc., **32**, 1961, p. 218
11. Leonova, L. S., Ukşhe, E. A. şi Bukun, N. G. Elektrochimija, **6**, 1970, p. 249
12. Leonova, L. S. Ryabukhin, Y. M. şi Ukşhe, A. Elektrokhimija, **5**, 1969, p. 464
13. Delahay, P. „Novie priborî i metodi v elektrohimii", Izd. inostrannoi, Moskva, 1957, p. 215
14. Laytinen, H. A. şi Ferguson, W. S. Analyt. Chem., **29**, 1957, p. 4
15. Bek, Yu. R. Burenkov, I. I. şi Lifshits. A. S. Izvest. Sib. Otd. Akad. Nauk S S SR, Ser. Khim. Nauk, **4**, 1969, p. 3
16. Sternberg, S., Petrescu, V, Rev. Roumaine Chim, **20**, 1975, p. 1231
17. Ivanovskii, L. E., Nekrasov, V. N. Chem. Abst. **79**, 1973, p. 11841

* * *

brevet

PROCEDEU DE PURIFICARE A INSECTICIDULUI O,O′ – DIMETIL – 1 – HIDROXI – 2, 2, 2 – TRICLORETILFOSFONAT

BREVET R.S.R. NR. 58662

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a insecticidului O,O′-dimetil - 1-hidroxi - 2,2,2 - tricloretil - fosfonat, denumit de asemenea triclorfos sau dipterex, obţinut prin condensarea triclorurii de fosfor cu metanol şi cloral.

Insecticidul dipterex are o importanţă majoră în lupta împotriva dăunătorilor. La aplicarea în sectorul veterinar, există cerinţa unui produs ultrapur, respectiv este necesară purificarea produşilor tehnici de 90—95% substanţă activă, ca produşi cu un conţinut de 98,5—99% substanţă activă.

Procedeul descris recomandă purificarea insecticidului O,O′-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonat prin recristalizare din tetraclorură de carbon. Masa cristalină astfel obţinută, se supune unei dizolvări în acetat de butil, la temperatura de 40—50°C, după care se lasă să recristalizeze.

Procedeul de purificare evită utilizarea unor medii apoase şi deci pericolul unor reacţii de descompunere hidrolitică a produsului, făcînd posibilă obţinerea unui dipterex de o înaltă puritate, cu un randament superior.

Dosar nr. 70.150
Data înregistrării: 17.03.1972
Data publicării: 07.07.1975
Int. Cl.: A 01 N 9/36
Cl: 45 1, 9/36

Autori:
Dr. ing. Radu Vîlceanu
Ing. Victor Eliu

Titular:
Combinatul petrochimic
Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

STANCU LICĂ

Comportarea electrochimică a hemoglobinei în soluții de electroliți

D.C. 547.963.4:437.541.3

The paper deals with the influence of the addition of haemoglobin solutions (Hlb) in small quantities on the discharge potential of chlorine in different electrolytes, on platinum electrode as well as with the variation in the discharge potential of oxygen on platinum electrode and graphite by the voltametric method. The voltametric results show a strong hemoglobin adsorption on electrode surface which leads to a potential shift in the positive direction by 50—150 mV. In the second part of the paper; the cyclical voltametric method has been used for studying the adsorption of haemoglobin from physiological saline solutions (0.154 M NaCl) on platinum electrode. It results that the cyclical voltametry is the most adequate method for studying the electrochemical behaviour of blood and its components.

Brdicka și Tropp [1] au fost primii care, folosind metoda polarografică a lui Heyrovsky [2], au cercetat acțiunea catalitică a soluțiilor de hemoglobină și hematină asupra reacției de descompunere a apei oxigenate. Din cercetările lor [1] a rezultat că purtătorul acțiunii catalitice este complexul paramagnetic de fier care se află în soluție.

Curba normală (i — e) a apei oxigenate este deplasată către valori mai pozitive prin adăugare de soluții de hemoglobină.

De asemenea, înălțimea palierului apei oxigenate rezultat pe curba i—e este dependentă de concentrația catalizatorului (HlL) și de pH-ul soluției în care se produce reacția.

Este cunoscut rolul fiziologic pe care îl are hemoglobina la transportul oxigenului de la plămîni la țesuturi. Se știe, de asemenea, că celula vie, care constituie unitatea de lucru a plantelor și animalelor, este un sistem electrochimic complicat [3].

Membrana celulei este permselectivă numai la cîțiva ioni și este un mozaic de locuri încărcate, anionice și cationice. Trebuie menționat că, referitor la anioni (Cl^-), echilibrul Donnan este respectat, iar în privința cationilor (K^+ și Na^+) această condiție nu se respectă (concentrațiile lor din interiorul celulei și în afara ei nu sînt egale referitor la fiecare cation în parte).

Recent, Duic și colaboratorii [4], utilizînd metoda voltametriei ciclice, au cercetat comportarea electrochimică a protrombinei (al doilea factor de coagulare a sîngelui și trombinei. Rezultatele lor arată că aceste proteine suferă adsorbție și reacția de transfer de sarcină la interfața electrod-soluție de NaCl. Era de așteptat să se producă conversia electrochimică a protrombinei la trombină la potențiale anodice constante. Rezultatele sînt calitative și sînt necesare cercetării pentru a se elucida conversia protrombinei la trombină pe cale electrochimică, prin identificarea intermediarilor sau a produșilor reacției electrochimice.

Ramasamy și colaboratorii [5] au cercetat adsorbția și reacția de transfer de sarcină a fibrinogenului (primul factor de coagulare a sîngelui) folosind metodele elipsometrice, potențiodinamice și potențiostatice. Ei au obținut rezultate similare celor găsite de Duic pentru comportarea electrochimică a protrombinei. Și în acest caz, adsorbția proteinei joacă un rol predominant în reacția de transfer de sarcină pe electrodul de platină.

În această lucrare s-a cercetat influența adsorbției hemoglobinei asupra potențialelor de descărcare a clorului pe electrod de platină și de grafit, din soluții de clorură de sodiu, și asupra potențialului de descărcare a oxigenului din soluții de hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu și acid sulfuric de concentrații diferite.

De asemenea, s-a utilizat metoda voltametriei ciclice din soluție de ser fiziologic, aerată și cu adaos de hemoglobină.

Reactivi. Metoda de lucru

Reactivii utilizați în experiențe au fost chimic puri, iar hemoglobina a fost de proveniență Merck. Soluțiile s-au preparat cu apă bidistilată. Soluția saturată de hemoglobină în apă s-a preparat prin mojararea a 0,2 g Hlb/25 ml și apoi păstrată în condiții frigorifice.

Pentru înregistrarea voltamogramelor prin metoda voltametriei ciclice, s-a preparat soluția saturată de hemoglobină în ser fiziologic (sol. NaCl 0,15 M). Toate experiențele s-au executat la temperatura camerei. Celula de electroliză a fost cea folosită într-o lucrare anterioară [6], cu deosebirea că în locul pastilei de AgO s-a folosit un electrod indicator de platină sferic cu suprafața de 0,02 cm^2. Electrozii de comparație care au servit la determinări au fost diferiți; atunci cînd s-a lucrat cu soluții de clorură de sodiu s-a utilizat electrodul de calomel, cînd s-a lucrat cu soluții de acid sulfuric s-a folosit electrodul de sulfat și cînd s-a lucrat cu soluții de hidroxid de

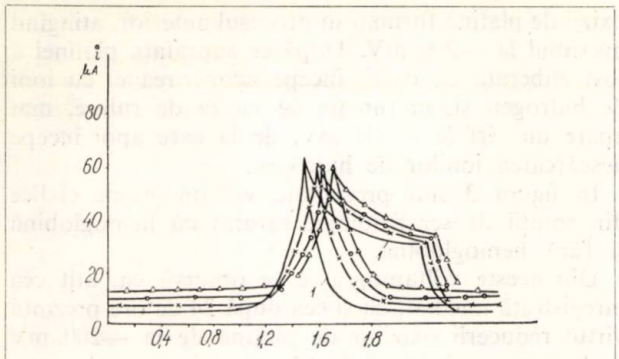


Fig. 1. Descărcarea ionului Cl^- din soluții de NaCl:
———— NaCl 0,1 N; — — + — — 10 ml. Na Cl 0,1N+0,2ml. sol.sat. Hlb; — — o — — 10 ml. NaCl 0,1N+0,4 ml. sol.sat. Hlb; — — Δ — — 10ml. NaCl. 0,1N+0,8 ml.sol.sat. Hlb.

potasiu sau de sodiu, s-a utilizat electrodul cu oxid de mercur. Potențialele electrozilor de referință au fost măsurate înaintea experiențelor, față de electrodul $Hg/HgCl_2/Cl^-$ și au fost: — electrodul $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^-$ 0,641 V și electrodul $Hg/HgO/OH^-$ 0,052 V. O serie de voltamograme au fost ridicate pe sistem bimetalic, format din electrodul sferic de platină, iar ca referință s-a utilizat un creuzet tot din platină. Acest sistem a fost prezentat într-o lucrare anterioară [7]. Înregistrarea voltamogramelor s-a executat la un polarograf înregistrator tip L.P. 60, care a oferit posibilitatea ca la o anumită tensiune să se oprească potențiometrul care dădea tensiunea variabilă și să se obțină curba $i - t$ pentru un anumit proces electrochimic. Voltamogramele ciclice s-au înregistrat cu ajutorul polarografului OH 102, care, față de polarograful L.P. 60, are avantajul de a da tensiunea calibrată în timp cu o gamă mai largă de viteze de deplasare, mergînd de la 33,3 pînă la 6000 mV min^{-1}. Și în acest caz s-a utilizat celula utilizată în lucrarea anterioară [6], iar electrodul de comparație a fost $Hg/Hg_2Cl_2/NaCl$ (0,154M NaCl), pentru a preîntîmpina orice impurificare cu ioni străini și a înlătura potențialul de contact lichid.

Rezultate și discuții

În figura 1 sînt prezentate voltamogramele de descărcare a ionului Cl^- din soluții de NaCl, 0,1 N, cu și fără adaos de hemoglobină. Potențialul de descărcare a clorului pe electrodul de platină din soluție de NaCl este de 1,360 V, foarte apropiat de cel teoretic (1 356 V). Voltamograma a fost repetată și în acest caz, cînd tensiunea a atins valoarea 1,595 V, tensiune la care peniță înregistratorului de curent ajunge la capătul scalei polarografului, cînd s-a oprit potențiometrul și s-a înregistrat curba $i-t$ la potențial constant (curbă care este prezentată în voltamograma (1′).

Tot pe această figură sînt prezentate voltamograme înregistrate din aceeași soluție cu diferite adaosuri de hemoglobină.

La fiecare voltamogramă la repetare s-a înregistrat și curba $i = f(t)$ la E = ct. Cantitatea de electricitate în μ C este calculată din curentul mediu (μA) și timpul în secunde (s).

Datele privitoare la valorile potențialelor de descărcare și condițiile de înregistrare a voltamogramelor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

POTENȚIALUL DE DESCĂRCARE A IONULUI DE Cl^- ÎN SISTEM BIELECTROD

Nr. crt.	Soluția utilizată	E_d mV	E = ct mV	i, μA	C', μC
1	10 ml NaCl 0,1 N	1360	1480	40	4800
2	10 ml NaCl 0,1 N+0,2 ml sol. Hlb. sat.	1410	1600	45	5400
3	10 ml NaCl 0,1 N+0,4 ml sol. Hlb. sat.	1480	1680	50	6000
4	10 ml NaCl 0,1 N+0,8 ml sol Hlb. sat.	1510	1700	55	6600
5	10 ml NaCl 0,1 N+1,6 ml sol. Hlb sat.	1500	1700	50	6000

Voltamogramele înregistrate din acid sulfuric N/10, hidroxid de sodiu sau de potasiu de aceeași concentrație au prezentat aceleași caracteristici, rezultatele acestor cercetări fiind comunicate anterior [8].

Influența adaosului de hemoglobină pe toate voltamogramele se manifestă printr-o deplasare a potențialului de descărcare (față de soluția fără Hlb) cu valori cuprinse între 50 și 150 mV și o modificare a pantei curbei ($i - E$). Aceasta înseamnă că descărcarea ionului considerat (Cl^-, sau OH^-) este practic împiedicată de prezența hemoglobinei, care se adsoarbe pe electrod și necesită un surplus de energie electrică (energie de activare).

În figura 2 sînt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate la polarograful OH 102 din soluția de

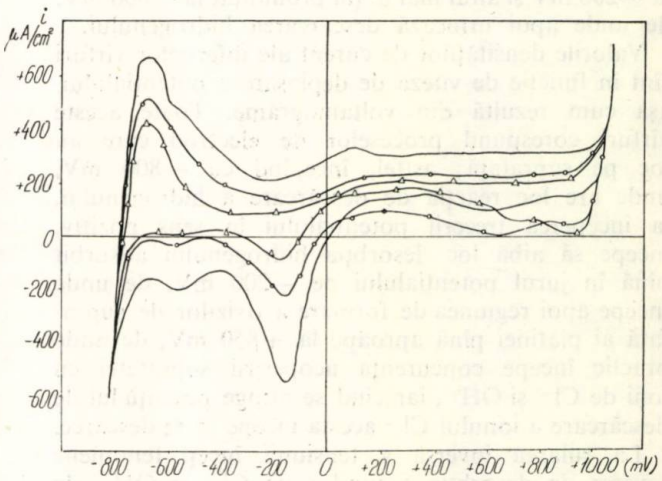


Fig. 2. Voltamograme ciclice din soluție de NaCl 0,154 N:
———— NaCl 0,154N V = 50 mV s^{-1}; — — — o — — NaCl 0,154N V = 9 mV s^{-1}; — — Δ — — NaCl 0,154 N V = 4,5 mV s^{-1}.

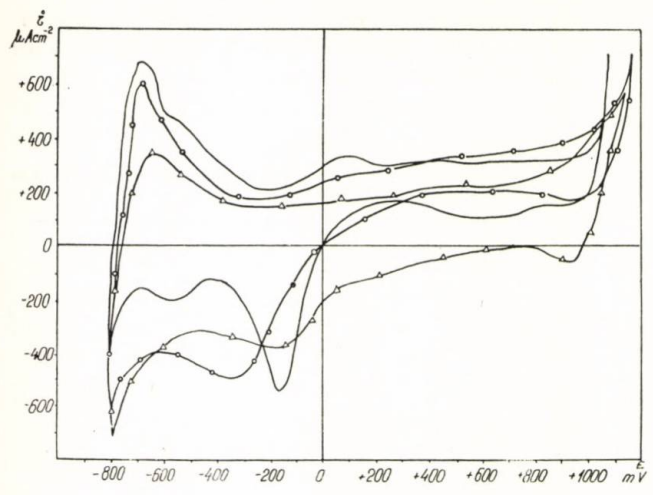


Fig. 3. Voltamograme ciclice din soluție de NaCl 0,154N cu adaos de hemoglobină:
——— Sol. NaCl. 0,154N
— — — o — — Sol. NaCl. 0,154N cu Hlb saturată, imediat de la adăugare; — — Δ — — Sol. NaCl, 0,154N cu Hlb saturată după 24 ore de la adăugare $V = 50$ mV s^{-1}

NaCl 0,154 N (ser fiziologic), la diferite viteze de deplasare a tensiunii (50 mV s^{-1}, 9 mV s^{-1}, 4,5 mV s^{-1}).

Potențialul electrodului de platină s-a deplasat între valorile — 800 și +1 100 mV față de un electrod de calomel umplut cu o soluție de NaCl 0,154 N, al cărui potențial fix a fost de 230 mV.

Toate voltamogramele au aceeași formă, arătînd vîrfuri de curent atît în partea crescătoare, cît și în cea descrescătoare; astfel, începînd de la —800 mV, densitatea de curent saltă rapid la valori mari (640 μ A/cm² la $v = 50$ mV s^{-1}), descreşte apoi pînă ce atinge un minim în jur de —230 mV, începe să crească pe un domeniu de potențial pînă la +600 mV, ca apoi, de la +908 mV, creşterea să fie rapidă, mergînd către potențialul de descărcare a ionului Cl^-. După ce densitatea de curent la descărcarea ionului de Cl^- atinge valoarea de aproximativ 700 μ A/cm², se schimbă sensul de deplasare a potențialului. În această parte inferioară a voltamogramei apar de asemenea vîrfuri ale curentului, unul foarte pronunțat la —200 mV și altul mai puțin pronunțat la —600 mV, de unde apoi urmează descărcarea hidrogenului.

Valorile densităților de curent ale diferitelor vîrfuri sînt în funcție de viteza de deplasare a potențialului, așa cum rezultă din voltamograme. Toate aceste vîrfuri corespund proceselor de electrod care au loc pe suprafață; astfel, începînd cu —800 mV, unde are loc reacția de descărcare a hidrogenului, la începerea trecerii potențialului în sens pozitiv, începe să aibă loc desorbția hidrogenului adsorbit pînă în jurul potențialului de —200 mV, de unde începe apoi regiunea de formare a oxizilor de suprafață ai platinei pînă aproape la +850 mV, de unde practic începe concurența acoperirii suprafeței cu ioni de Cl^- și OH^-, iar cînd se atinge potențialul de descărcare a ionului Cl^- acesta începe să se descarce.

La rularea inversă a tensiunii încep fenomene inverse de desorbție a ionilor de Cl^- și OH^- de pe suprafața electrodului, ajungînd ca aproape pe un domeniu destul de larg ionii negativi să părăsească suprafața electrodului și ionii de hidrogen să reducă oxizii de platină formați în procesul anterior, atingînd maximul la —200 mV. După ce suprafața platinei a fost eliberată de oxizi, începe acoperirea ei cu ioni de hidrogen și, în funcție de viteza de rulare, mai apare un vîrf la —600 mV, de la care apoi începe descărcarea ionilor de hidrogen.

În figura 3 sînt prezentate voltamograme ciclice din soluții de ser fiziologic saturat cu hemoglobină și fără hemoglobină.

Din aceste voltamograme se observă că, atît cea înregistrată imediat, cît și cea după 24 de ore prezintă vîrful reducerii oxizilor de platină de la —200 mV mult redus și, în mod asemănător, și curentul corespunzător formării oxizilor de platină este mult redus. Experiențele au fost repetate de cel puțin trei ori, și reproductibilitatea lor în curent la orice potențial este în limita a 10%. Schimbul în forma voltamogramelor poate fi atribuit blocării suprafeței electrodului prin adsorbția hemoglobinei, care reduce aria disponibilă a electrodului pentru procesele de adsorbție și desorbție a hidrogenului și pentru formarea oxizilor de platină [9], [10].

În soluția salină care nu conține hemoglobină, nu s-a observat nici o schimbare în forma voltamogramelor care au fost repetate după perioade mari de timp (> 48 ore).

În soluția cu hemoglobină, însă, forma voltamogramelor diferă; astfel, în voltamograma care s-a înregistrat imediat, după adaosul de hemoglobină, apare o deplasare chiar a vîrfului de reducere a oxizilor de platină, și valoarea densității de curent este mai mică decît în cazul soluției libere.

Vîrfurile datorită desorbției la schimbarea sensului de rulare a tensiunii, de asemenea, sînt reduse; astfel, la inversarea potențialului de la +1100 mV apare în jurul potențialului de +900 mV un minim de curent pronunțat, care nu poate să fie atribuit numai desorbției gazelor care s-au descărcat pe suprafața eliberată a electrodului.

Deosebirea foarte pronunțată între voltamograma ciclică care s-a înregistrat imediat și după 24 de ore este foarte mare, astfel, în primul rînd, în afară de faptul că potențialul de descăcare a ionului de Cl^- este deplasat cu aproape 100 mV, panta curbei este mult mai puțin abruptă, ceea ce arată că pe electrod se desfășoară un proces lent; (probabil, antrenarea hemoglobinei adsorbite cu bulele de gaz care se ridică de pe suprafața electrodului).

Reducerea completă a domeniului formării oxizilor de platină la voltamograma ciclică înregistrată după 24 de ore și schimbarea formei ei sugerează că pe electrod se produc într-adevăr alte procese decît procesele de adsorbție-desorbție.

Scăderea densității de curent în regiunea formării oxizilor de platină de la 300 la 150 μ A/cm² arată că în această regiune se poate produce oxidarea hemoglobinei care s-a adsorbit pe suprafața electrodului și că aceasta este o reacție rapidă. Fenomenul este similar și atunci cînd ne referim la vîrful de reducere a oxizilor de platină de la —200 mV, unde densitatea de curent scade de la —600 la —360 μ A/cm².

Pentru a evalua natura reacției înregistrată în voltamogramă, s-a modificat viteza de deplasare a tensiunii de la 50 la 4,5 mV/s.

În această situaţie vîrfurile curentului se modifică mult; astfel, vîrful de reducere de la —200 mV saltă de la—360 $\mu A/cm^2$ pe voltamograma după 24 ore, la o valoare de + 60 $\mu A/cm^2$.

Faptul că se obţin aceste variaţii mari în vîrful curentului la variaţia vitezei de deplasare a potenţialului arată că în acest caz, pe lîngă reacţia de transfer de sarcină care se produce pe suprafaţa electrodului, poate interfera şi o reacţie chimică.

Vîrful foarte puţin pronunţat în regiunea catodică a potenţialului arată că reactantul este adsorbit puternic de suprafaţa electrodului.

Concluzii

În lucrare se studiază comportarea electrochimică a hemoglobinei în electroliţi prin metoda voltametrică, din soluţii neagitate, pe electrod de platină.

Din cercetările efectuate rezultă că voltametria ciclică este cea mai potrivită metodă pentru cercetarea substanţelor organice, deoarece oferă posibilitatea observării comportării acestora pe un domeniu foarte larg de potenţial, atît în domeniul oxidării anodice, cît şi al reducerii catodice, aceasta depinzînd de electrolitul-suport care se întrebuinţează la determinări.

Bibliografie

1. Brdicka, R. şi Caspar Tropp, Biochiem. Zeit, **289**, nr. 5.—6. 1937, p. 301—312
2. Heyrovsky, J. Polarographie, Physikalische Methoden der analitischen Chemie, II Teil, Leipzig, 1936
3. Clifford A Hampel: The enciclopedia of electrochemisty, Remhold Publ. New York 1964 p. 107
4. Duic, L., Srinivasan, S. şi Sawyer, P. N. J. Electrochem. Soc. **120**, nr. 3, 1973, p. 348—53
5. Ramasamy, N., Ranganathan, M., Duic, L., Srinivasan, S. şi Sawyer, P. N. J. Electrochem Soc. **120**, nr. 3, 1973, p. 354—61
6. Lică, S., Rev. chim. **20**, nr. 10, 1969, p. 609—612.
7. Lică, S., Tudorache, G., Bul. Inst. Politehnic-Bucureşti, XXVIII, **25**, 1966.
8. Lică, S. A XIV Sesiune ştiinţifică a Academiei militare, 16—17 mai, 1972
9. Wopschall, R. H., Shain, I. Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1514.
10. Wopschall, R. H. Shain, I. Anal. Chem., **39**, 1967, p 1535.

recenzie

ALEC WILLIAMS: Flame Resistant Fabrics. **Produse rezistente la foc.** Ed. Noyes Data Corp., New Jersey, 1974, 399 pag.

Informarea detaliată, precisă şi cuprinzătoare conţinută în acest volum se bazează pe brevetele existente în colecţia S.U.A. şi se referă la acele produse chimice şi procedee care pot fi aplicate la fibrele sau la ţesăturile textile pentru a le face rezistente la foc.

În peste 260 de brevete, grupate în 8 capitole, sînt descrise reţetele de preparare a amestecurilor sau a substanţelor impregnante, metodele practice de aplicare a impregnantului preparat, tehnologia proceselor de impregnare, spălare, folosire etc., în raport cu natura materialului din care sînt făcute fibrele sau ţesăturile, precum şi cu folosirea ce urmează să se dea materialului impregnat — îmbrăcăminte, saci, covoare etc.

Fiecare brevet este completat cu numeroase exemple de aplicare, cu descrierea proceselor chimice şi fizice care au loc între impregnant şi impregnat. În general, sînt indicate trei căi de obţinere a unor ţesături textile rezistente la foc:

1) folosirea unor fibre care se aprind greu;

2) folosirea unor fibre cu calităţi modificate, datorită tratării lor cu produse rezistente la foc;

3) aplicarea unor metode de finisare care să le confere ţesăturilor rezistenţă la foc.

Iniţial, au fost studiaţi cu precădere impregnanţii pentru fibre şi ţesături celulozice, pentru care s-au dezvoltat metodele şi procedeele de modificare chimică a celulozei prin intermediul grupelor hidroxil. Toţi reactivii care interesează ignifugarea celulozei sînt produse fosforizate: acid fosforic simplu, fosfaţi de uree, fosfat de amoniu, pentaoxid de fosfor, clorurile acizilor fosforici etc., toţi imprimînd celulozei proprietăţi ignifuge.

Primele două capitole ale cărţii prezentate conţin produsele şi procedeele brevetate pentru tehnologia impregnării fibrelor şi ţesăturilor din nailon, acrilice, poliesteri, amestecuri de poliesteri cu bumbac, alte fibre sintetice, precum şi procedee de tratare ignifugă a covoarelor. În capitolele 3—6, se prezintă metodele de tratare a textilelor celulozice cu produse organice: polimeri metilofosforici, aziridine, APO, APS, cloruri nitrilofosforice produse aminofosforice, fosfaţi, fosfonaţi şi alţi compuşi fosforici. Capitolul 7 este consacrat folosirii aditivilor în baia de tors, precum şi altor procese de tratare ignifugă a fibrelor. În capitolul 8, se prezintă brevetele privind folosirea compuşilor anorganici clasici pentru impregnarea textilelor împotriva focului. Multe din reţetele sau metodele de impregnare sînt aplicabile mai multor tipuri de fibre, dar ele au fost incluse în secţiunea în care s-a considerat că sînt cel mai mult folosite. Toate brevetele sînt succint dar suficient de detaliat descrise şi exemplificate cu multe aplicaţii, indicînd, totodată, metodele specifice de a ataca problemele de impregnare ignifugă, în aşa fel încît să se elimine cît mai multe din dificultăţile inerente proceselor respective.

Prin forma antologică în care este ordonat şi descris materialul, lucrarea poate constitui un ghid pentru găsirea oricărui brevet în literatura de specialitate şi poate fi o sursă de documentare sau o bază de pornire pentru cercetarea a nenumărate posibilităţi de dezvoltare în domenii diferite, dar înrudite cu ignifugarea textilelor.

Volumul se încheie cu un index alfabetic de inventatori în domeniul ignifugării textilelor, un index cu numerele de înregistrare a brevetelor descrise şi cu un index alfabetic al firmelor industriale sau comerciale care aplică produsele descrise în brevetele respective.

VIORICA ANTOHI

▲ ▲ ▲

MARIA MAVRODIN-TĂRĂBÎC
IOANA ONACA
ION SOLACOLU

Modelarea matematică a polarizării electrozilor de gaz

D.C. 541.135.5

A mathematical model for evaluation of real gas electrode polarization has been established. The validity of the mathematical model in different working conditions has been checked. This model was applied both for the evaluation of different electrode popularization and for the determination of preparation condition effect upon silver gas electrode performances.

Spre deosebire de electrozii neporoşi, la care relaţia dintre densitatea de curent şi supratensiune este bine fundamentată [1, 2], în cazul electrozilor de gaz studiile sînt mult mai dificile, deoarece o serie de factori, neimportanţi sau uşor de tratat în cazul electrozilor neporoşi, complică foarte mult calculul polarizării. Aceşti factori se referă la parametrii care definesc structura fizică a electrodului (porozitate, suprafaţă specifică), la conductibilitatea fazei solide, la neuniformităţi în conductibilitatea şi în concentraţia electrolitului în pori etc. În ultimii ani, ca urmare a interesului prezentat de pilele de combustie, s-au propus o serie de relaţii densitate de curent-supratensiune bazate pe modele în care diferitele caracteristici ale electrozilor de gaz reali sînt idealizate, valabilitatea acestor relaţii depinzînd de modelul ales şi de premisele simplificatoare considerate [3—15]. În general, aceste modele au un caracter teoretic, deoarece presupun existenţa unui sistem ideal de pori într-o matrice bună conducătoare de electroni, caracterizat prin porozitate, suprafaţă specifică, rezistivitate etc. uniforme.

În această lucrare autorii şi-au propus să stabilească un tip de ecuaţie care să descrie relaţia supratensiune-densitate de curent într-un domeniu larg de temperatură, concentraţie şi suprapresiune de alimentare cu gaz, pe baza unor date experimentale obţinute în studiul comportării unor electrozi de gaz din argint cu structură de tip DSK, în reacţia de reducere a oxigenului în mediu de KOH.

1. Stabilirea modelului matematic

Dintre modelele fizice prezentate în literatură, s-a ales un model care rezultă din teoria lui D a v t y a n [16], deoarece acesta include toate efectele importante implicate într-un proces real: a) toate tipurile de polarizare care apar în funcţionarea electrozilor de gaz reali (activare, difuziune, rezistenţă ohmică); b) caracteristicile structurale principale ale sistemului poros; c) particularităţile activităţii electrocatalitice.

În concordanţă cu teoria lui D a v t y a n, pentru densităţi de curent medii şi mari (aşa cum este în cazul funcţionării electrozilor de gaz în pile de combustie), supratensiunea şi densitatea de curent sînt legate prin următoarea ecuaţie:

$$\eta_t = 2RT(zF)^{-1} \ln \left\{ I(2zFK)^{-1}(zFD)^{1/2} \left[a_B^{\nu} a_C^{\nu'} (I_D - I) \right]^{-1/2} + \right.$$
$$+ \left[zFDI^2 \left\{ 4z^2F^2K^2 a_B^{\nu} a_C^{\nu'} (I_D - I) \right\}^{-1} + 1 \right]^{1/2} \Big\} + \quad (1)$$
$$+ \rho I (Q_0^*)^{-1} \left[\lambda_{ef} (2l\delta)^{-1} + \sqrt{2}\,(\bar{r}')^{-1} \right]$$

Pe baza acestui model fizic, modelul matematic propus pentru calculul polarizării electrozilor de gaz reali este:

$$\eta_{exp} = c + A \ln \{ bI(1 - I/a)^{-1/2} + [(1 + b^2I^2)(1 - I/a)^{-1}]^{1/2} \} + dI \quad (2)$$

unde:

$$A = 2RT(zF)^{-1} \quad (3)$$

$$a = I_D = zFD \; {}^{o}a_A \quad (4)$$

$$b = (2zFK)^{-1} \left(a_B^{\nu} a_C^{\nu'} \, {}^{o}a_A \right)^{-1/2} \quad (5)$$

$$d = \rho (Q_0^*)^{-1} \left[\lambda_{ef} (2f\delta)^{-1} + \sqrt{2}(\bar{r}')^{-1} \right] \quad (6)$$

Simbolurile folosite au următoarea semnificaţie: R — constanta gazelor, T — temperatura absolută, z — numărul de electroni implicaţi în reacţia electrochimică, F — constanta lui Faraday, D — coeficientul de difuziune, ρ — rezistivitatea electrolitului, Q_0^* — raportul dintre suprafaţa activă şi suprafaţa geometrică exterioară, K — constanta de viteză, ${}^{o}a_A$—activitatea gazului la limita exterioară a filmului de electrolit, a_B şi ν sînt, respectiv, activitatea reactantului (adică activitatea gazului la limita interioară a filmului de electrolit) şi coeficientul său stoichiometric, a_C şi ν' — valorile corespunzătoare pentru produsul de reacţie, λ_{ef} — lungimea efectivă a părţii active a porului, l — grosimea electrodului de gaz, δ — grosimea medie a filmului de electrolit şi $\bar{r}'$ — raza medie a capilarului înecat.

Constanta c din (2) nu rezultă din modelul fizic al lui D a v t y a n. Este ştiut faptul că supratensiunea măsurată este întotdeauna mai mare decît cea teoretică, deoarece ea include şi toate celelalte potenţiale de contact care apar de-a lungul circuitului electric. Evident, constanta c din (2), cu care este suplimentată ecuaţia lui D a v t y a n (1), ţine seama de toate aceste potenţiale de contact prezente în orice montaj experimental.

2. Partea experimentală

În vederea obținerii datelor de polarizare necesare modelării matematice, s-au realizat în laborator o serie de electrozi de gaz din argint cu structură bidispersă de tip DSK, prin presarea în matriță de oțel a unor amestecuri de pulberi formate din 81,25% carbonat de argint (particule mai mici de 5 μm) și 18,75% bicarbonat de amoniu (particule 40—60 μm); pastilele obținute (diametrul 10 mm, grosimea 1 mm) au fost sinterizate în atmosferă de hidrogen, într-un cuptor electric orizontal. Deoarece verificarea valabilității modelului matematic impunea efectuarea de determinări experimentale repetate și în diferite condiții de lucru (temperatură, concentrație, suprapresiune de alimentare cu gaz), s-au realizat o serie de electrozi (A) prin comprimare la o presiune relativ scăzută (10^8 N.m^{-2}) și prin sinterizare la o temperatură mai ridicată (15 min la 390°C), astfel încît să se caracterizeze atît printr-un grad sporit de reversibilitate a materialului electrocatalitic (argint), cît și printr-un sistem poros capabil de performanțe superioare. Porozitatea totală medie a acestor electrozi, determinată prin cîntărire înainte și după impregnare (4 ore la 80°C) cu toluen, a fost de 41,2%.

De asemenea, s-au realizat electrozi de gaz din argint cu diferite sisteme poroase, prin variația condițiilor de presare și de sinterizare. Acești electrozi au fost indexați după cum urmează:

— prima cifră indică presiunea de comprimare 1 = 2,5 · 10^8 N · m^{-2}; 2 = 2 · 10^8 N · m^{-2}; 3 = = 1,5 · 10^8 N · m^{-2}),

— a doua cifră indică temperatura de sinterizare (1 = 350°C; 2 = 360°C; 3 = 350°C).

Porozitatea totală medie a electrozilor a fost cuprinsă între 60,9% (1.1.) și 77,7% (3.1.).

Măsurătorile de polarizare au fost efectuate prin tehnică potențiostatică, într-un montaj care include un potențiostat tip Radelkis OH 404/A (precizie ± 1 mV), un miliampermetru tip DU 20 (precizie ± 1%), un milivoltmetru electronic tip Radiometer 22 (precizie ± 1 mV). Ca electrod de referință s-a utilizat electrodul de calomel saturat. Schema montajului, celula de lucru și sistemul de alimentare cu gaz la suprapresiune constantă au fost descrise anterior [17, 18]. Curbele de polarizare s-au trasat aplicînd la interval de 1 min, trepte de potențial de 1 mV (pînă la înregistrarea unei densități de curent măsurabile) și de 10 mV (pînă la potențialul caracteristic formării H_2O^-).

Condițiile de lucru în care s-au determinat curbele de polarizare a electrozilor de gaz din argint, în reacția de reducere a oxigenului în mediu de KOH, au fost următoarele:

— pentru electrozii A, temperatura a fost variată între 25 și 65°C, în trepte de 5°C (precizie ± 0,1°C), concentrația electrolitului KOH între 3 și 8N, în trepte de 1 echiv./l (precizie ± 0,005 echiv./l), iar suprapresiunea oxigenului între 200 și 600 mm Hg, în trepte de 100 mm Hg (precizie ± 2 mm Hg);

— pentru electrozii 1.1.—3.1., temperatura 25°C, concentrația KOH 6N, suprapresiunea oxigenului 600 mm Hg.

3. Interpretarea matematică a curbelor de polarizare

În scopul determinării valorii constantelor a, b, c și d din ecuația (2) s-a utilizat următoarea metodă matematică: așa cum se vede din (2), pentru $I \ll a$ ecuația (2) poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_{exp} = c + A \ln \{bI + (1 + b^2I^2)^{1/2} + dI \quad (7)$$

Prin diferențieri succesive, (7) devine:

$$d\eta_{exp}/dI \simeq Ab(1 + b^2I^2)^{-1/2} + d \quad (8)$$

și:

$$A^{-1}d^2\eta_{exp}/dI^2 \simeq - b^3I(1 + b^2I^2)^{-3/2} \quad (9)$$

S-au trasat curbele corespunzătoare ecuațiilor (7) —(9) și s-au obținut curbele $d\eta_{exp}/dI = f(I)$ și $A^{-1}d^2\eta_{exp}/dI^2 = f(I)$. Pentru valori mari ale lui I, $d\eta_{exp}/dI$ tinde asimptotic către o valoare constantă, care, în concordanță cu (8), poate permite estimarea lui d. Apoi, dînd valori discrete lui I, s-a reprezentat expresia:

$$-b^3I(1 + b^2I^2)^{-3/2} \quad (9')$$

în funcție de b. În acest mod s-a obținut o nomogramă a expresiei (8′) trasată pentru valori continue ale lui b și valori discrete ale lui I. Apoi, pentru fiecare dintre aceste valori discrete ale lui I din nomogramă, s-a stabilit valoarea experimentală corespunzătoare lui $A^{-1}d^2\eta_{exp}/dI^2$. În acest fel s-a determinat o valoare aproximativă pentru b. Constanta c din (2) a fost evaluată prin extrapolarea curbelor experimentale $\eta_{exp} = f(I)$, în așa fel încît să intersecteze axa η_{exp}. S-a considerat ca origină a curbelor de polarizare punctul corespunzător densității de curent măsurabile de 0,1 mA · cm^{-2}.

După evaluarea constantelor b, c și d, a fost posibilă evaluarea constantei a, punînd condiția ca relația (2) să fie satisfăcută pentru valori mari ale lui I.

Valorile finale ale constantelor a, b, c și d au fost obținute fixînd ecuația (2) la valorile experimentale.

4. Verificarea valabilității modelului matematic

În scopul verificării valabilității modelului matematic (2) într-un domeniu larg de condiții de lucru, s-au trasat pentru electrozii A cîte două curbe de polarizare $\eta = f(I)$, pentru fiecare condiție de temperatură, concentrație și suprapresiune a oxigenului. Pentru fiecare condiție s-au determinat valorile constantelor a, b, c și d, cu ajutorul cărora s-au calculat valorile supratensiunilor corespunzătoare densităților de curent măsurate experimental. Apoi, prin interpolare, din curbele $\eta_{calc} = f(I)$ s-au determinat valorile densităților de curent (I_{calc}) corespunzătoare treptelor de potențial aplicate. Valabilitatea funcțiilor de regresie a fost verificată prin test Fischer, calculîndu-se dispersia datorită regresiei (s_1^2), dispersia reziduală (s_r^2) și factorul $F(s_1^2/s_r^2)$. În toate cazurile, valorile calculate ale lui F sînt mai mici decît valoarea critică F_α corespunzătoare unui prag de semnificație $\alpha = 0,05$ (2,15), ceea ce arată că modelul matematic (2) este foarte potrivit pentru descrierea datelor experimentale, în tot domeniul studiat. Datele de polarizare (η, I_1, I_2), valorile I

calculate, valorile constantelor modelului (2), dispersiile şi valorile lui F sînt prezentate în tabelul 1.

Aşa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 1, modelul matematic stabilit este în bună concordanţă cu datele exeperimentate, chiar şi la densităţi de curent mari ($I \rightarrow a$).

5. Semnificaţia constantelor modelului matematic

Aşa cum se vede din examinarea relaţiilor (4)—(6), constantele modelului matematic (2) — a, b, c şi d — au o semnificaţie fizico-chimică bine definită şi valorile lor vor varia, atît în funcţie de condiţiile de lucru (temperatură, concentraţie, suprapresiune), cît şi în funcţie de condiţiile de realizare a electrozilor de gaz (presiune de comprimare, temperatură de sinterizare). Studiul acestor dependenţe este deosebit de util, deoarece confirmă valabilitatea modelului matematic propus.

Constanta a (4) reprezintă valoarea curentului-limită de difuziune şi depinde de activitatea oxigenului la limita dinspre gaz a filmului de electrolit (menisc) şi de valoarea coeficientului de difuziune. Ambele depind de condiţiile de lucru. Pentru electrozii de gaz din argint studiaţi (A), valoarea constantei a variază între 500 şi 750 $mA \cdot cm^{-2}$.

Constanta b (5) caracterizează polarizarea de transfer de sarcină şi de difuziune a electrodului de gaz. Valoarea sa depinde de constanta de viteză a reacţiei electrochimice ($O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$) şi de activităţile reactantului şi ale produsului de reacţie. În diferite condiţii de lucru, valoarea constantei b pentru electrozii studiaţi (tabelul 1) este cuprinsă între 45 şi 0,5 $mA^{-1}.cm^2$.

Constanta c include toate căderile de potenţial din circuitul exterior al semipilei. Aşa cum se vede din tabelul 1, valoarea sa este cuprinsă între 5 şi 30 mV.

Constanta d (6) caracterizează polarizarea de rezistenţă ohmică a electrodului de gaz. Valoarea sa depinde de rezistivitatea electrolitului, de caracteristicile structurale ale electrodului şi de mărimea suprafeţei interioare electrocatalitic active. În domeniul studiat, valoarea sa este cuprinsă între 2,1 şi 4 $ohm \cdot cm^2$ (tabelul 1).

6. Efectul variaţiei parametrilor de funcţionare

Din examinarea valorilor constantelor a, b şi d din tabelul 1 rezultă că variaţia parametrilor de funcţionare are un efect important asupra acestora.

a. *Efectul temperaturii*

Creşterea temperaturii în domeniul 25—65°C produce o mărire progresivă a valorii curentului de difuziune (a), de la 500 la 750 $mA.cm^{-2}$. Valoarea constantei b scade creşterea temperaturii de la 45 (25°C) pînă la 0,5 (55°C) $mA^{-1}.cm^2$. Variaţia temperaturii electrolitului în domeniul 55—65°C are un efect mai puţin semnificativ, producînd o creştere a valorii lui b de la 0,5 (55°C) la 0,75 (65°C) $mA^{-1}.cm^2$. Variaţia valorii constantei d cu temperatura este continuă în tot intervalul studiat: de la 4 $ohm.cm^2$, la 25°C, pînă la 2,3 $ohm.cm^2$, la 65°C. Aceste date sînt în concordanţă cu studii anterioare [19, 20] privind efectul temperaturii asupra comportării electrozilor de gaz din argint în pile hidrogen-oxigen sau metal-oxigen, care au pus în evidenţă o îmbunătăţire a performanţelor electrozilor ca efect al ridicării temperaturii. De asemenea, studiul de optimizare a funcţionării electrozilor de gaz din argint în reacţia de reducere a oxigenului în mediu de KOH [21] a arătat o creştere progresivă a temperaturii optime (la care polarizările sînt minime) cu valoarea densităţii de curent: 51 (10 $mA.cm^{-2}$), 64 (50 $mA \cdot cm^{-2}$), 82°C (90 $mA.cm^{-2}$). Evident, obţinerea de densităţi de curent şi mai mari, la supratensiuni moderate, impune ridicarea temperaturii spre limita de fierbere a electrolitului. Dar aceasta nu este întotdeauna posibilă, o serie de factori, cum ar fi coroziunea instalaţiei, pierderile de căldură, necesitatea menţinerii unor valori rezonabile pentru densitatea de putere (kW/kg, kW/m^3) a sursei chimice de energie, limitează posibilitatea ridicării temperaturii. Pe de altă parte, solubilitatea gazului scade exponenţial cu creşterea temperaturii spre limita de fierbere a electrolitului, ceea ce va aduce o însemnată polarizare de difuziune în cazul funcţionării la temperaturi atît de ridicate. Desigur, o rezolvare posibilă este şi realizarea de sisteme închise care lucrează la presiune ridicată, dar şi acestea prezintă o serie de dezavantaje în funcţionare.

După cum se vede, însă, din examinarea relaţiei (6), ridicarea temperaturii (deci scăderea rezistivităţii electrolitului) este numai una dintre posibilităţile de reducere a valorii constantei d, deci a polarizării de rezistenţă ohmică a electrodului de gaz; reducerea valorii lui d se poate obţine şi prin realizarea unui sistem poros adecvat, ale cărui caracteristici să permită obţinerea unui d minim pentru un ρ dat, aşa cum se va vedea în secţiunea următoare.

b. *Efectul concentraţiei electrolitului*

Examinarea datelor din tabelul 1 arată că variaţia concentraţiei electrolitului în domeniul 3 — 8N are un efect însemnat asupra valorilor constantelor modelului matematic (2). Creşterea concentraţiei de la 3 la 6N produce mărirea valorii curentului-limită (a) de la 600 la 700 $mA.cm^{-2}$, o scădere a valorii lui b de la 5 la 0,5 $mA^{-1}.cm^2$ şi o scădere a valorii lui d de la 3,4 la 2,4 $ohm.cm^2$. Creşterea concentraţiei electrolitului între 6 şi 8N nu are un efect semnificativ asupra valorilor constantelor modelului matematic (2) .

Optimul de concentraţie (6—7N) este în concordanţă cu studii anterioare [19, 20] privind efectul variaţiei concentraţiei electrolitului asupra polarizării electrozilor de gaz din argint în reacţia de reducere a oxigenului în mediu de KOH.

Valorile constantelor din tabelul 1 arată că variaţia concentraţiei electrolitului are un efect mai puţin important decît variaţia temperaturii. Practic, chiar şi la densităţi de curent ridicate, electrozii de gaz studiaţi pot funcţiona în bune condiţii într-un domeniu destul de larg de concentraţie (circa 5—7N).

c. *Efectul suprapresiunii oxigenului*

Variaţia suprapresiunii oxigenului în domeniul 200—600 mm Hg nu are un efect important asupra valorilor constantelor modelului matematic (2). Astfel, a variază între 600 şi 700 $mA.cm^{-2}$, b între 1 şi 0,5 $mA^{-1}.cm^2$, iar d între 3 şi 2,5 $ohm.cm^2$. Creş-

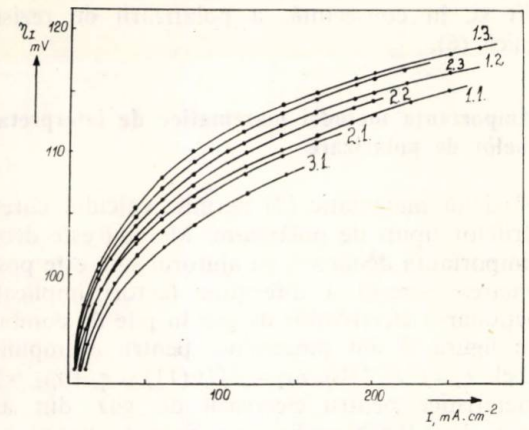


Fig. 1. Polarizarea de activare şi de difuziune a electrozilor de gaz din argint.

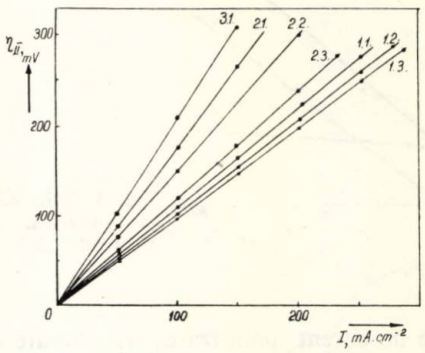


Fig. 2. Polarizarea de rezistenţă ohmică a electrozilor de gaz din argint.

terea suprapresiunii de alimentare cu gaz are un efect favorabil asupra desfăşurării procesului de electrod: produsul de solubilitate a oxigenului creşte, zona de reacţie se extinde şi se deplasează către electrolit.

Efectul variaţiei suprapresiunii oxigenului asupra valorilor constantelor modelului matematic (tabelul 1) este mult mai puţin pronunţat în comparaţie cu cel al variaţiei temperaturii şi concentraţiei electrolitului.

7. Evaluarea diferitelor tipuri de polarizare

Modelul matematic propus permite calculul separat al polarizării de activare şi de difuziune şi al polarizării de rezistenţă ohmică pentru electrozii de gaz reali.

Relaţia (2) prezintă doi termeni:

— un termen logaritmic:

$$\eta_I = A \ln\{bI(1 - I/a)^{-1/2} + [(1 + b^2I^2)(1 - I/a)^{-1}]^{1/2}\} \quad (10)$$

care exprimă polarizarea de activare şi de difuziune, şi:

— un termen linear:

$$\eta_{II} = dI \quad (11)$$

care reprezintă polarizarea de rezistenţă ohmică a electrozilor de gaz.

Aşa cum se vede din relaţia (10), η_I şi I sînt legate prin intermediul constantelor a şi b (A este constant pentru o temperatură de lucru dată). Pentru o anumită valoare a temperaturii de lucru, valorile constantelor a (4) şi b (5) depind numai de activităţile reactanţilor şi ale produşilor de reacţie. Evident, relaţia (10) caracterizează polarizarea de activare şi de difuziune. De menţionat că, în cazul electrozilor de gaz, aceste polarizări nu pot fi separate datorită particularităţilor electrozilor poroşi.

Relaţia (11) caracterizează polarizarea de rezistenţă ohmică. În concordanţă cu (6), valoarea constantei d depinde de rezistivitatea electrolitului, de caracteristicile structurale ale electrodului şi de mărimea suprafeţei electrocatalitic active, ultima fiind constantă în condiţii de lucru date.

În scopul evaluării diferitelor tipuri de polarizare a electrozilor de gaz din argint (1.1.—3.1.) în reacţia de reducere a oxigenului în mediu de KOH, din curbele de polarizare $\eta = f(I)$ s-au calculat, pentru fiecare tip de electrod, valorile constantelor a, b c şi d, care sînt prezentate în tabelul 2. Cu ajutorul acestora s-au calculat valorile polarizărilor de activare şi de difuziune (10) şi polarizările de rezistenţă ohmică (11). Curbele $\eta_I = f(I)$ şi $\eta_{II} = f(I)$ sînt prezentate în figurile 1 şi, respectiv, 2.

a. *Polarizarea de activare şi de difuziune*

Întrucît constantele modelului matematic au o semnificaţie fizico-chimică bine definită, este util să se studieze variaţia polarizărilor (calculate utilizînd aceste constante) în funcţie de modificările structurale ale electrozilor, rezultate din schimbarea condiţiilor de comprimare şi de sinterizare.

Examinarea comparativă a curbelor din figura 1 arată următoarele:

— polarizarea de activare şi de difuziune descreşte cu scăderea presiunii de comprimare de la $2{,}5 \cdot 10^8$ N. $\cdot m^{-2}$ (electrod 1.1.) pînă la $1{,}5 \cdot 10^8$ N $\cdot m^{-2}$ (electrod 3.1.);

— acelaşi efect îl produce creşterea temperaturii de sinterizare de la 350 (electrozii 1.3. şi 2.3.) la 370°C (electrozii 1.1. şi 2.1.).

Ca rezultat al acestor modificări în condiţiile de realizare, electrodul de gaz se caracterizează printr-o structură cu pori relativ mari şi bine sinterizaţi. Trebuie menţionat faptul că, în acest domeniu de

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR MODELULUI MATEMATIC

Tipul electrodului	a	b	c	d
	mA · cm^{-2}	mA^{-1} · cm^2	mV	ohm · cm^2
1.1.	800	41	50	1,1
1.2.	900	51	50	1,05
1.3.	950	65	55	1,0
2.1.	700	31	30	1,8
2.2.	800	40	25	1,5
2.3.	900	60	55	1,2
3.1.	600	25	20	2,1

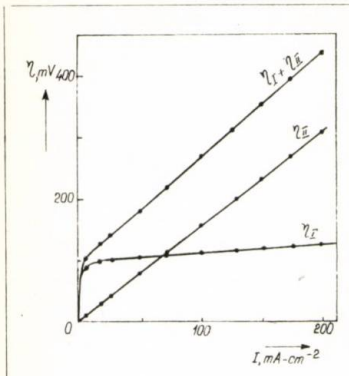


Fig. 3. Diferitele tipuri de polarizare pentru electrodul 2.2.

densitate de curent, polarizarea de activare este deosebit de importantă în comparaţie cu cea de difuziune. Pe de altă parte, zona trifazică de reacţie este localizată în porii mari. Evident, realizarea unei structuri caracterizate prin pori mari şi bine sinterizaţi are ca rezultat o scădere a lui η_I.

Valorile constantei *b*, care determină valorile polarizării de activare şi de difuziune η_I (10) — tabelul 2 — descresc cu reducerea presiunii de comprimare (de la 41 $mA^{-1}.cm^2$, pentru electrodul 1.1., pînă la 25 $mA^{-1}.cm^2$, pentru electrodul 3.1.) şi cu creşterea temperaturii de sinterizare (de exemplu, de la 65 $mA^{-1}.cm^2$, pentru electrodul 1.3., pînă la 41 $mA^{-1}.cm^2$, pentru electrodul 1.1.). În concordanţă cu (5), valoarea constantei *b* scade cu creşterea vitezei reacţiei electrochimice ($O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$) şi a activităţilor reactanţilor şi produşilor de reacţie. Desigur, datorită schimbărilor structurale care apar ca rezultat al modificării parametrilor de realizare a electrozilor de gaz (presiunea de comprimare, temperatura de sinterizare), condiţiile de reacţie sînt mai favorabile.

b. *Polarizarea de rezistenţă ohmică*

Examinarea comparativă a curbelor din figura 2 arată descreşterea polarizării de rezistenţă ohmică, ca rezultat al creşterii presiunii de comprimare şi al scăderii temperaturii de sinterizare. Astfel, la o densitate de curent de 100 $mA.cm^{-2}$, electrozii de gaz din argint sinterizaţi la 370°C se caracterizează printr-o polarizare de rezistenţă ohmică cuprinsă între 210 (electrodul 3.1., presat la $1{,}5.10^8\ N.m^{-2}$) şi 110 mV (electrodul 1.1., presat la $2{,}5.10^8\ N.m^{-2}$). În cazul electrozilor de gaz presaţi la $2.10^8\ N.m^{-2}$, variaţia temperaturii de sinterizare de la 370 la 250°C duce la scăderea polarizării de rezistenţă ohmică de la 180 la 120 mV, pentru aceeaşi valoare a densităţii de curent.

Desigur, creşterea temperaturii de sinterizare are ca rezultat reducerea diametrelor porilor şi, în conformitate cu (6), mărirea valorii constantei *d*. Acest efect este mai important la presiuni de comprimare mai mici. De exemplu, aşa cum se vede din examinarea datelor prezentate în tabelul 1, variaţia temperaturii de sinterizare de la 350 la 370°C produce o creştere a valorii constantei *d* de la 1,0 şi 1,1 $ohm.cm^2$ (pentru electrozii presaţi la $2{,}5.10^8\ N.m^{-2}$) sau de la 1,2 la 1,8 $ohm \cdot cm^2$ (pentru electrozii presaţi la $2.10^8\ N.m^{-2}$). Aceasta era de aşteptat deoarece, pentru un unghi de contact dat, reducerea razei porilor duce la creşterea lungimii filmului de electrolit şi, în consecinţă, a polarizării de rezistenţă ohmică (6).

8. Importanţa metodei matematice de interpretare a curbelor de polarizare

Modelul matematic (2) permite calculul corect al diferitelor tipuri de polarizare. Metoda este deosebit de importantă deoarece, cu ajutorul său, este posibilă evaluarea corectă a diferiţilor factori implicaţi în funcţionarea electrozilor de gaz în pile de combustie.

În figura 3 sînt prezentate, pentru exemplificare, curbele $\eta_I = f(I)$ (10), $\eta_{II} = f(I)$ (11) şi $\eta_I + \eta_{II} = f(I)$, caracteristice pentru electrozii de gaz din argint presaţi la $2.10^8\ N.m^{-2}$ şi sinterizaţi la 360°C.

În funcţie de scopul propus, pilele de combustie pot să funcţioneze la densităţi de curent scăzute (în condiţii apropiate de reversibilitate, cu un randament de conversie maxim) — în instalaţii fixe, de mare putere, sau la densităţi de curent medii sau mari (cu o densitate de putere maximă) — în instalaţii mobile, de putere medie sau redusă.

De exemplu, polarizările electrodului 2.2. (fig. 3) au următoarele valori:

— la 10 $mA.cm^{-2}$: $\eta_I = 92$ mV, $\eta_{II} = 21$ mV, la o polarizare totală de 113 mV;
— la 100 $mA.cm^{-2}$: $\eta_I = 111$ mV, $\eta_{II} = 152$ mV, la o polarizare totală de 263 mV;
— la 200 $mV.cm^{-2}$: $\eta_I = 124$ mV, $\eta_{II} = 303$ mV, la o polarizare totală de 427 mV.

Examinarea acestor valori arată că:

— la densităţi de curent reduse (10 $mA.cm^{-2}$), polarizarea de activare şi de difuziune este foarte importantă (circa 80% din polarizarea totală a electrodului de gaz). Evident, în scopul îmbunătăţirii performanţelor pilelor de combustie care lucrează în aceste condiţii, este necesar să se optimizeze numai acei factori care determină mărimea polarizării de activare (de exemplu, activitatea electrocatalitică). Practic, din punctul de vedere al parametrilor de realizare a electrozilor de gaz, studiile de optimizare vor fi orientate către zona definită de presiuni de comprimare relativ reduse şi temperaturi de sinterizare relativ ridicate, aşa cum s-a arătat în secţiunea 7, a;

— la densităţi de curent medii (100 $mA.cm^{-2}$). polarizarea de activare şi de difuziune reprezintă numai aproximativ 40% din polarizarea totală a electrodului de gaz. Rezultă că, în aceste condiţii, este necesară optimizarea tuturor factorilor implicaţi în desfăşurarea procesului de electrod;

— la densităţi de curent ridicate (200 $mA.cm^{-2}$), polarizarea de rezistenţă ohmică reprezintă aproximativ 70% din polarizarea totală a electrodului de gaz. Evident, în acest caz, este necesar să se optimizeze în special acei factori care sînt implicaţi în mărimea constantei *d* (caracteristici structurale, rezistivitatea electrolitului). Din punctul de vedere al optimizării caracteristicilor structurale, studiile vor fi orientate, în conformitate cu cele arătate în secţiunea 7.b, către explorarea zonei definite de presiuni de comprimare relativ mai ridicate şi de temperaturi de sinterizare relativ mai scăzute. De asemenea, este deosebit

Tabelul 1

VALABILITATEA MODELULUI MATEMATIC

ΔP_{O_2}	500 mm Hg																																							200 mm Hg			300 mm Hg			400 mm Hg			600 mm Hg		
Concentrația	6N																								3N			4N			6N			7N			8N			5N											
Temperatură	25°C			30°C			35°C			40°C			45°C			50°C			55°C			60°C			65°C			55°C																									
η_{exp}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}	I_1	I_2	I_{calc}
40							0,2	0,2	0,2	0,8	0,6	0,5	2,2	2,2	2,4	4,0	4,0	3,5	4,2	4,2	4,1	4,4	4,4	4,4	3,0	3,4	3,4	0,8	0,6	0,6	1,2	1,2	1,0	5,8	5,6	5,2	3,4	3,6	2,6	3,0	3,0	3,0	2,8	2,8	3,0	3,4	3,4	3,5	3,6	3,8	4,0	4,6	4,4	4,5
60	0,2	0,2	0,1	0,4	0,4	0,2	0,8	1,0	1,0	2,2	2,0	1,8	6,0	5,8	6,0	8,2	8,0	7,6	8,6	8,4	8,5	8,8	8,8	9,4	7,6	7,4	7,5	2,2	2,0	2,0	3,4	3,4	3,5	8,8	8,8	9,0	6,8	6,4	6,6	6,4	6,8	7,2	6,0	6,4	6,8	7,0	7,4	7,8	8,0	8,2	8,0	9,2	9,2	9,0
80	0,7	0,7	0,6	1,4	1,2	1,0	2,4	2,2	2,0	5,0	4,6	4,4	10,6	9,6	10,0	12,8	12,6	12,6	13,6	13,2	13,5	14,4	14,6	14,5	13,2	12,8	13,4	5,0	4,8	4,6	7,0	6,8	6,6	13,8	14,2	14,8	11,4	11,6	11,8	12,0	12,4	12,0	11,0	10,8	11,0	12,6	12,2	12,5	13,0	13,0	12,8	14,8	15,2	15,0
100	2,4	2,2	2,1	3,6	3,8	2,8	5,4	5,0	4,6	9,6	8,2	8,6	16,0	14,6	15,0	17,8	17,6	17,6	19,4	19,0	19,1	20,6	21,4	21,0	19,8	20,6	20,0	8,8	8,2	8,2	11,6	11,0	10,8	20,8	22,0	21,0	17,8	18,2	18,0	18,8	18,2	18,4	16,6	16,0	16,0	18,0	18,4	18,8	18,4	18,8	18,5	20,8	21,2	21,0
120	5,2	4,4	4,1	6,2	5,6	5,8	9,2	8,6	8,4	15,2	14,0	13,7	21,6	19,8	20,2	23,0	22,8	23,0	25,2	24,6	24,8	27,2	28,0	27,5	26,2	26,4	26,4	13,8	12,6	12,8	16,6	15,6	15,8	27,0	28,0	27,4	25,0	26,0	25,4	25,4	25,0	25,0	21,6	21,0	21,2	23,2	23,0	23,5	24,0	24,2	24,0	27,4	27,0	27,0
140	8,8	8,0	7,6	10,0	9,0	9,2	13,6	12,8	12,6	20,4	18,2	18,8	26,8	24,2	25,4	28,8	28,4	28,2	31,2	30,4	31,0	34,0	35,2	34,5	33,6	33,0	33,2	17,0	16,0	17,0	21,6	20,6	20,8	34,4	34,4	34,0	32,8	33,4	33,0	32,6	32,0	32,2	26,8	26,0	26,5	29,0	30,0	29,0	30,2	30,4	30,0	34,0	34,6	34,0
160	12,0	10,8	11,0	13,6	12,8	13,0	18,4	17,6	17,4	25,0	23,2	24,2	32,2	30,2	31,6	34,4	33,8	34,0	37,2	36,2	37,8	40,8	41,8	41,2	41,2	40,2	40,8	22,8	21,0	21,6	26,8	26,0	26,2	41,4	42,0	41,4	41,2	41,2	40,6	40,0	39,6	40,0	32,0	32,2	32,4	34,8	35,8	35,0	36,4	36,4	36,1	40,6	41,6	41,0
180	15,6	14,4	14,7	17,0	16,0	17,0	22,4	21,4	21,8	29,4	28,8	29,5	37,6	35,6	37,0	40,6	39,8	40,6	44,2	45,0	44,5	48,2	49,4	48,6	48,8	47,6	48,4	26,6	26,2	26,4	32,2	31,6	32,0	48,4	50,0	49,4	50,0	48,0	49,2	47,0	46,6	47,0	37,4	39,0	38,0	40,8	41,8	41,6	43,4	43,0	43,0	47,6	47,6	47,5
200	19,0	18,0	18,6	21,8	20,4	21,2	27,0	26,0	27,0	35,4	34,2	35,5	43,2	41,4	43,0	47,4	47,0	47,5	51,2	50,6	51,0	55,6	57,0	56,0	58,4	55,0	56,6	33,2	30,6	31,8	37,6	37,0	37,4	55,6	58,0	57,0	58,6	57,0	58,0	54,4	55,0	54,8	43,4	44,0	43,4	47,2	48,8	48,0	49,8	49,2	49,5	54,2	56,2	55,0
220	22,8	21,8	22,9	26,0	25,4	26,4	31,8	32,0	32,0	41,4	40,0	41,6	50,8	48,0	49,4	54,4	52,6	53,6	58,4	57,6	58,0	63,2	65,0	64,0	66,2	63,8	64,8	37,6	35,6	36,6	43,8	42,8	43,4	63,0	65,0	64,2	67,2	65,8	66,8	62,0	62,8	62,4	49,8	50,6	50,0	54,4	54,8	54,2	57,4	55,8	56,4	61,6	62,2	62,0
240	26,6	25,2	27,0	30,4	30,8	31,2	36,6	37,6	37,2	47,2	45,8	47,4	58,0	56,0	56,4	61,6	59,6	60,8	66,0	64,2	65,4	71,6	73,0	72,0	74,0	72,2	72,5	42,8	41,4	42,2	49,6	49,2	49,5	70,6	72,6	72,0	75,8	75,0	75,6	70,0	70,8	70,0	56,4	56,0	55,6	61,0	60,0	60,5	63,4	62,0	63,0	69,0	70,2	69,5
260	31,0	30,0	32,0	34,8	37,0	35,8	41,8	43,0	42,0	53,8	52,4	53,6	65,0	63,2	62,2	68,0	66,6	67,5	72,8	70,4	72,2	78,0	79,0	78,2	81,0	79,8	80,4	47,6	47,2	47,4	55,6	55,2	55,5	78,6	80,4	80,0	84,4	83,8	83,6	78,2	77,6	78,0	62,4	60,8	61,6	67,4	67,7	67,5	71,4	70,0	70,8	77,0	77,8	77,0
280	35,4	34,0	36,0	40,0	42,4	41,0	48,0	49,0	47,6	60,2	59,2	60,1	71,2	68,4	68,0	75,2	73,2	74,4	80,2	78,2	79,4	86,0	88,0	86,4	88,0	86,4	87,4	52,8	53,2	53,0	61,8	61,6	62,0	86,8	88,8	87,8	93,0	91,0	92,6	86,2	87,4	87,0	68,4	68,2	68,1	73,8	75,8	74,0	77,0	76,0	76,5	84,6	85,4	84,0
300	40,2	40,6	40,8	48,0	47,0	45,6	53,8	55,0	54,0	67,0	65,6	65,8	77,4	74,2	74,4	82,8	80,4	81,6	87,4	85,0	86,6	93,8	94,2	94,0	96,0	94,0	95,2	57,8	58,8	58,0	68,0	66,0	68,0	94,8	96,0	95,6	101,4	100,4	101,4	94,4	95,2	95,0	74,6	73,2	74,0	80,4	81,4	80,5	84,0	82,8	83,5	92,2	93,0	92,5
320	45,2	47,2	45,6	50,4	52,0	51,2	59,8	60,2	59,2	73,4	71,4	72,2	82,4	80,2	81,5	90,0	87,0	88,0	95,0	93,2	94,0	101,0	102,6	101,8	105,6	103,8	104,0	63,0	64,2	63,6	74,2	74,6	74,5	103,0	104,0	103,0	110,0	110,6	110,2	102,6	103,6	103,4	81,0	80,0	80,5	87,2	88,2	87,5	91,0	90,2	91,0	100,0	101,0	100,0
340	50,4	51,0	50,4	56,0	57,4	56,4	65,4	66,4	65,0	79,8	77,6	78,3	89,8	86,6	88,2	95,6	93,6	94,5	102,2	100,4	101,6	109,2	110,0	110,0	114,0	111,6	112,4	68,6	70,0	68,8	80,4	80,8	80,2	111,0	112,0	111,4	118,6	118,6	119,0	110,8	111,8	111,4	87,2	86,6	87,0	94,0	95,0	94,4	98,0	98,4	98,2	107,4	108,0	107,5
360	55,8	54,0	55,2	61,6	62,8	61,8	69,2	71,0	70,0	85,8	83,8	84,4	96,2	93,0	95,0	101,8	100,6	101,0	109,6	107,6	108,8	117,0	118,4	117,8	121,8	119,0	120,3	74,6	75,0	74,8	87,0	86,6	86,6	119,0	119,6	119,2	127,6	127,0	128,0	119,0	120,8	120,0	93,4	92,4	93,0	101,0	101,6	101,0	104,8	105,8	105,0	115,0	115,4	115,0
380	60,2	58,2	59,7	67,0	68,0	67,0	75,8	77,2	76,0	91,6	90,0	91,0	103,2	99,6	102,0	108,8	107,0	108,0	116,4	115,2	116,0	124,8	126,0	125,6	131,0	128,4	129,5	80,6	80,0	80,4	93,4	92,6	92,8	126,6	128,0	127,0	136,4	136,4	136,6	127,4	127,4	127,0	99,6	99,6	100,0	107,8	108,8	108,0	112,0	113,0	112,0	122,6	122,8	122,5
400	64,8	63,0	64,5	72,2	72,6	72,0	80,4	82,2	81,6	97,8	95,8	97,6	110,0	105,8	108,4	115,4	114,0	114,8	127,0	125,2	126,0	133,0	135,4	134,0	139,0	135,0	137,6	86,6	85,2	86,6	100,0	99,0	99,6	134,6	136,0	135,0	145,4	145,0	145,6	135,8	138,0	136,2	106,0	105,0	106,0	115,0	116,0	115,0	119,0	120,0	118,8	130,0	130,6	130,0
420	70,0	67,6	69,2	77,2	76,2	77,0	87,4	89,0	87,2	104,0	101,8	103,6	116,2	113,0	115,0	123,4	121,2	122,0	133,2	131,2	132,8	140,6	142,0	141,8	147,2	143,8	145,8	92,2	90,0	92,0	106,4	108,0	107,0	141,8	142,8	142,0	154,8	155,0	155,0	144,0	145,2	144,4	112,4	112,0	112,2	121,6	122,6	122,0	126,2	126,4	126,0	137,4	137,6	137,5
440	74,8	72,0	74,2	82,4	81,6	82,2	91,8	94,0	92,4	110,2	109,0	109,6	122,6	119,6	121,8	130,2	128,0	128,5	141,2	138,6	140,0	148,0	150,4	149,6	155,8	153,0	154,0	97,8	95,6	97,4	113,0	114,0	112,8	148,9	150,2	150,0	164,4	165,4	165,0	152,4	153,6	152,8	118,8	119,6	119,0	128,4	129,0	128,6	133,4	135,0	134,0	145,0	146,0	145,0
A																																																					
mV		12,85			13,07			13,28			13,50			13,71			13,93			14,15			14,36			14,58			14,15			14,15			14,15			14,15			14,15			14,15			14,15			14,15		
a																																																				
$mA \cdot cm^{-2}$		500			550			600			600			650			700			700			700			750			600			650			700			700			600			650			700			700		
b																																																				
$mA^{-1} \cdot cm^2$		45			20			10			5			1,5			0,75			0,5			0,6			0,75			5			2			0,5			1			1,15			1			0,75			0,6			0,5		
c																																																				
mV		30			30			25			15			6			6			10			5			6			10			15			7			11			5			5			5			7			5		
d																																																				
$ohm \cdot cm^2$		4,0			3,7			3,4			3,0			2,9			2,8			2,6			2,4			2,3			3,4			3,0			2,4			2,1			2,3			3,0			2,8			2,7			2,5		
s_1^2		1,02			0,30			0,57			0,78			1,47			0,23			0,30			0,15			0,19			0,33			0,23			0,29			0,44			0,18			0,20			0,30			0,18			0,14		
s_r^2		0,49			0,32			0,31			0,57			1,47			0,59			0,57			0,43			1,09			0,43			0,17			0,44			0,26			0,22			0,17			0,21			0,21			0,11		
F		2,08			0,94			1,84			1,37			1,00			0,39			0,53			0,35			0,17			0,77			1,35			0,66			1,69			0,82			1,12			1,43			0,90			1,27		

de importantă optimizarea valorilor parametrilor de funcționare (temperatura și concentrația electrolitului, suprapresiunea de alimentare cu gaz), în scopul minimizării valorii constantei *d*, pentru un sistem poros dat.

Metoda matematică propusă este, de asemenea, deosebit de importantă pentru studiile de electrocataliză. Dacă se cunosc caracteristicile structurale ale electrodului de gaz, este posibil să se calculeze (6), determinînd valorile constantei *d*, suprafața internă activă a electrodului. Metodele cunoscute (de exemplu, determinări de capacitate diferențială) nu sînt aplicabile în cazul electrozilor de gaz datorită atît particularităților lor de funcționare, cît și raportului ridicat dintre suprafața internă și cea externă a electrodului. De menționat că, în cazul în care mărimea suprafeței interne active nu este cunoscută, datele cinetice calculate pe baza densităților de curent raportate la suprafața geometrică a electrodului de gaz reprezintă numai valori aparente, care diferă cu cîteva ordine de mărime de valorile reale. Este evident că metoda matematică propusă permite să se obțină date reale cu privire la densitatea curentului de schimb și la energia de activare a reacției electrochimice.

9. Concluzii

Modelul matematic propus descrie relația supratensiune — densitate de curent pentru electrozii de gaz reali, într-un domeniu larg de concentrație, temperatură și suprapresiune de alimentare cu gaz, caracteristic pentru funcționarea electrozilor în pile de combustie. Modelul matematic permite evaluarea corectă a diferitelor tipuri de polarizare a electrozilor de gaz (polarizarea de activare și de difuziune, polarizarea de rezistență ohmică). Cu ajutorul acestei metode se poate determina suprafața activă reală a electrodului de gaz și se pot calcula datele cinetice necesare pentru studiile de electrocataliză. De asemenea, utilizarea modelului matematic permite evaluarea corectă a factorilor implicați în funcționarea electrozilor de gaz în pile de combustie, în scopul optimizării acestora.

Bibliografie

1. Bockris, J. O' M. și Srinivasan, S. „Fuel Cells: Their Electrochemistry", Mc. Graw-Hill Co., New York, 1969, p. 416.
2. Vetter, K. J. „Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin. 1961, cap. IV.
3. Bockris J. O' M. și Ready, A. K. N, „Modern Electrochemostry", Plenum Press, New York, 1971, cap. 4.
4. Coleman, J. J. J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 26.
5. Euler, J., și Nonnenmacher, W. Electrochim, Acta, **2**, 1960, p. 268.
6. Winsel, A. Z. Electrochem., **66**, 1962, p. 287.
7. Newman, J. S. și C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., **109**, 1962, p. 1183.
8. Buvet, R. Guillou M. și Warszawski, B. Electrochim. Acta, **6**, 1962, p. 113.
9. Euler. J. Electrochim, Acta, **7**, 1962, p. 205.
10. Sohm, J. C. Electrochim. Acta. 7 1962, p. 629.
11. Mueller, W. A. J. Electrochem, Soc,. **110**, 1963, p. 698.
12. Guillou M. și Buvet, R. Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 489.
13. de Levie, R. Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 751.
14. Euler J. și Müller, K. N. Electrochim. Acta. **8**, 1963, p. 949.
15. Berger, C. „Handbook of Fuel Cells Technology", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1968, cap. III.
16. Davtyan, O. C. Zhur. fiz. Khim., **41**, 1967, p. 1457.
17. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M. Onaca, J. și Solacolu, I. Rev. Roum. Chim., **17**, 1972, p. 1153.
18. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M. și Onaca. I. Rev. Chim., **20**, 1974, p, 887.
19. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M.. și Onaca, I. Rev. Chim., **27**, nr. 2, 1976, p. 27
20. Solacolu, I., Mavrodin-Tărăbîc, M. și Onaca, I. J. Appl. Electrochem., nr. 5, 1975, p. 299
21. Onaca, I., Mavrodin-Tărăbîc, M. și Solacolu, I. Rev. Chim., **26**, nr. 7, 1975, p. 555.

* * *

brevete

METODĂ DE SEPARARE ȘI DETERMINARE A ETILENDIAMINEI ȘI DIETILENTRIAMINEI ÎN AMESTECURI DE POLIETILENPOLIAMINE

BREVET R.S.R. NR. 58125

Invenția se referă la o metodă de separare cromatografică în fază lichidă și determinarea etilendiaminei și dietilentriaminei în amestec cu alte polietilenpoliamine: trietilentetramină și tetraetilenpentamină.

Etilendiamina se obține ca produs principal la condensarea dicloretanului cu amoniac, toate celelalte polietilenpoliamine fiind produși secundari. În ultimul timp și aceste polietilenpoliamine și-au găsit importante aplicații industriale.

Separarea și determinarea etilendiaminei și dietilentriaminei în amestecuri de polietilenpoliamine, conform invenției, se efectuează prin cromatografie de repartiție în fază lichidă, folosind ca fază staționară apa, iar ca eluent o fază organică formată dintr-un amestec benzen — alcool etilic 96% — soluție alcoolică de fenolftaleină (9 : 1 : 1).

Dosar nr. 70.356
Data înregistrării: 31.03.1972
Data publicării: 28.12.1974

Int. Cl: G 01 N 31/06
I Cl: 42 1, 4/16
C.Z.U.: 545.8

Autori:
Conf. dr. chim. Simion Gocan
Chim. Teodor Hodișan
Chim. Horea Nașcu
Prof. dr. chim. Candin Liteanu

Titular:
Institutul „CHIMIGAZ"
Mediaș

PROCEDEU PENTRU SEDIMENTAREA ȘLAMULUI ROȘU REZULTAT LA PREPARAREA ALUMINEI

BREVET R.S.R. NR. 58804

Invenția se referă la un procedeu pentru sedimentarea șlamului roșu — bauxite feruginoase — rezultat la prepararea aluminei.

Suspensia de nămol roșu este tratată cu 0,5 — 1% greutate făină de castane, ca agent floculant. Temperatura de lucru este de 80—95°C, în mediu alcalin avînd modulul caustic: $\chi_k = \frac{\text{g/1000 ml } Na_2O}{\text{g/1000 ml } Al_2O_3} \cdot 1{,}645 = 1{,}65 - 1{,}7$

Făina de castane se utilizează în stare de suspensie, realizată direct în soluție alcalină de recirculare, la temperatura de 80—95°C, sau în apă la 98°C și tratată ulterior cu soluție de hidroxid de sodiu, pînă la atingerea unei diluții finale de 20% NaOH.

Prin aplicarea invenției, se efectuează sedimentarea șlamului roșu cu ajutorul făinei din semințe de castan sălbatic realizîndu-se viteze de sedimentare comparabile cu cele obținute prin utilizarea făinei de secară.

Dosar nr.: 71.374
Data înregistrării: 24.06.1972
Data publicării: 25.07.1975

Int. Cl.: C 01 F 7/04
Cl.: 12 m, 7/04

Autori:
Chim. Adrian Carpov
Chim. Florin-Neculai Popescu
Ing. Elena-Simona Percec
Ing. Vasilica Mitran

Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iași

▲ ▲ ▲

MARIA NEAȚĂ-BĂLESCU
IOAN A. ATANASIU

Considerații privind cinetica reacțiilor redox de electrod

D.C.541.135.5

Some problems specific to the kinetics of electrode redox reactions connected with the determination of the slow stages of the processes and the calculus of the characteristic kinetic parameters are discussed starting from the polarization curves obtained in stationary conditions.

Termenul de reacție redox limitează doar acele procese care au loc la interfața electrod-soluție, fără depunere la electrod, sau fără dizolvarea acestuia. Atît componentele inițiale, cît și produsele de reacție sînt substanțe dizolvate, ioni hidratați sau solvatați, iar electrodul (inert) joacă doar rolul de donor sau captor de electroni, schimbările lui chimice (dacă se produc) fiind limitate doar la stratul superficial.

În calitate de electrozi-suport pentru studiul reacțiilor redox se folosesc cel mai adesea electrozi de Pt și metale platinice [1—3].

În ultimul timp au început să fie folosite, în același scop, metale pasive pentru mediul de studiat, cum ar fi: Ni[4—5], Fe[4—5], Ti[4], aliaj Fe—Cr[4], aliaj Na-W[7], Si[8] Au[9] PbO_2[10] etc. Electrozii de grafit sînt de asemenea, folosiți pentru studiul unor sisteme redox [11—17].

O clasificare generală a reacțiilor redox bazată pe diferitele moduri de desfășurare a acestora este dificil să se realizeze pe baza datelor de literatură existente pînă în prezent. Pentru unele sisteme, însă, se pot menționa cîteva legi comune, care caracterizează cinetica și modul lor de desfășurare.

Un criteriu clasic după care se pot clasifica reacțiile de oxidoreducere este cel al gradului de reversibilitate al acestora. În acest sens, se pot defini ca reacții „reversibile", cele care se pot desfășura în condiții apropiate de cele termodinamice. Pentru aceste sisteme, diferența de potențial care se stabilește la contactul electrod—soluție oxidoreducătoare depinde numai de natura și de concentrația componentelor și nu depinde de materialul electrodului și de starea suprafeței acestuia. La trecerea curentului electric peste un electrod de tipul „reversibil", potențialul său se deplasează foarte puțin de la valoarea de echilibru, atîta timp cît densitatea de curent este suficient de mică, încît să se poată face abstracție de polarizația de difuziune. Pentru aceste sisteme, reacția de transfer de sarcină este rapidă. Există, de asemenea, procese redox care pentru a avea loc cu viteză însemnată necesită deplasarea sensibilă a potențialului de la valoarea sa de echilibru, chiar la densități de curent mici. Acestea sînt așa-numitele reacții „ireversibile", pentru care reacția de transfer este lentă.

O clasificare de dată mai recentă a reacțiilor redox este prezentată de Dogonadze și Cișmașev [18], în cadrul căreia ei împart procesele de electrod în trei grupe:

— prima grupă cuprinde procesele însoțite de ruperea legăturilor chimice sau a celor de adsorbție specifică (chemosorbție) și de o modificare însemnată a distanțelor și a energiilor de legătură a particulelor. Este cazul sistemelor H_3O^+/H_2, O_2/H_2O etc.;

— a doua grupă de procese cuprinde sistemele pentru care transferul de sarcină este asociat cu modificări ale învelișului intern de hidratare a speciilor reactante (exemplu Fe^{3+}/Fe^{2+}, Ce^{4+}/Ce^{3+} etc.

În principiu, cinetica unor astfel de procese este mai simplă decît a celor însoțite de ruperea sau deformarea legăturilor (prima grupă);

— a treia grupă, a reacțiilor de electrod, este aceea a reacțiilor de transfer de electroni, care nu implică nici chiar deformarea sferei interne de coordinație a ionului (exemplu: $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CN)_8^{3-}/Mo(CN)_8^{4-}$, MnO_4^-/MnO_4^{2-}, $W(CN)_8^{3-}/W(CN)_8^{4-}$. Configurațiile ionilor în forma oxidată și redusă, pentru aceste sisteme, sînt aproape identice [19]. Aceste sisteme au o barieră de activare mică pentru reacția de transfer de sarcină și valori mari ale curentului de schimb în comparație cu reacțiile din primele două grupe [20—22].

Majoritatea datelor experimentale privind reacțiile din grupele a doua și a treia, care constituie însuși obiectul lucrării de față, privesc, mai ales, electrozii de Pt, metalele platinice și Hg. Din această cauză, analizarea rolului materialului electrodului asupra cineticii acestor reacții este destul de dificilă. Există însă cîteva sisteme pentru care au fost efectuate studii comparative privind natura electrodului, studii care denotă existența unui efect definit al naturii materialului electrodului asupra vitezei reacțiilor din aceste grupe [7, 10, 14, 23, 24].

Reacțiile redox sînt de regulă guvernate de legile generale ale proceselor de electrod, cu anumite restricții specifice acestora.

1. Probleme specifice proceselor de electrod

Una dintre problemele importante la studierea proceselor de electrod o reprezintă stabilirea ordinii reale a etapelor care compun reacția globală de electrod. A doua problemă constă în stabilirea vitezei acestor etape, viteză care, conform legilor lui Faraday, este proporțională cu densitatea de curent.

Pentru soluționarea acestor probleme este necesar să se stabilească dependența densității de curent (a vitezei de reacție, deci) de potențialul de electrod, de concentrația speciilor participante și de alți parametri de lucru (exemplu temperatură, agitație, adaosuri etc.).

În completă concordanță cu legile cineticii chimice, viteza globală a proceselor electrochimice este determinată de viteza etapelor intermediare. Dacă viteza uneia dintre etape este foarte mică în comparație cu celelalte etape intermediare și dacă nu există stadii paralele, viteza determinantă a întregului proces se consideră viteza etapei celei mai lente.

În funcție de caracterul etapei lente, legile cineticii de electrod sînt diferite, iar tipul de polarizație (supratensiune) care poate apărea este altul. În concordanță cu etapele principale ale unui proces de electrod, și anume:

— transportul participantelor reactante spre suprafața electrodului (prin migrație, difuziune, convecție);

— adsorbția particulelor pe suprafața electrodului, cu transformarea ulterioară sau simultană în „stare de reacție";

— reacția de transfer de sarcină (oxidare sau reducere);

— desorbția particulelor formate de pe suprafața electrodului și transformarea lor în produși de reacție;

— evacuarea produşilor de reacţie de la suprafaţa electrodului în soluţie;

se presupun patru forme de bază ale supratensiunii [1, 25].

Astfel, dacă etapa lentă a procesului este cea de transfer de sarcină, celelalte etape decurgînd cu viteză mare, procesul este caracterizat de supratensiune de transfer (activare).

Dacă etapa lentă este o reacţie chimică care precedă sau urmează etapa de transfer, apare polarizaţia de reacţie.

În cazul în care stadiul lent al procesului îl reprezintă transportul reactanţilor spre electrod sau al produşilor de reacţie de la electrod în soluţie, apare polarizaţia de difuziune. Suma polarizaţiei de difuziune şi de reacţie reprezintă polarizaţia de concentraţie. Diferenţierea celor două tipuri de polarizaţie se face pe baza influenţei pe care o exercită agitarea soluţiei (eventual rotirea electrodului) asupra curentului-limită; dependenţa curentului-limită de agitaţie (sau de viteza de rotire a electrodului) indică prezenţa polarizaţiei de difuziune, fără o influenţă sensibilă a celei de reacţie.

În cazul proceselor de electrocristalizare, etapa lentă o poate constitui intrarea în reţeaua cristalină a metalului a atomilor adsorbiţi specific (ad-atomi), fapt care determină apariţia polarizaţiei de cristalizare.

La toate acestea se mai adaugă încă un tip de polarizaţie: polarizaţia ohmică, sub forma unei căderi suplimentare de potenţial, care poate fi cauzată de formarea unor pelicule superficiale cu rezistenţă mare pe suprafaţa electrozilor. Nefiind însă legată de frînarea nici uneia dintre etapele procesului de electrod, aceasta se mai numeşte şi „falsă polarizaţie".

De obicei, fenomenele de polarizaţie sînt mult mai complexe, şi supratensiunea globală se compune aditiv din valorile particulare corespunzătoare diferitelor tipuri de supratensiuni.

Pentru reacţiile redox de electrod, cea mai importantă formă de supratensiune este cea de transfer de sarcină. De asemenea, şi polarizaţia de difuziune poate căpăta o importanţă mai mare aici, fiind vorba de două procese de difuziune în sens contrar, legate de cele două specii participante (oxidată şi redusă) care se găsesc în soluţie. Cazul ceva mai complet, prevede considerarea, la stabilirea legilor cinetice ale reacţiilor redox, atît a supratensiunii de transfer, cît şi a celei de difuziune, aşa cum se va arăta.

2. Reacţia de transfer de sarcină. Supratensiunea de transfer

La introducerea unui electrod inert într-o soluţie oxido-reducătoare, la interfaţa acestuia cu soluţia au loc schimburi de sarcină între cele două specii, conform ecuaţiei simple:

$$O + ze^- \rightleftarrows R \qquad (1)$$

La echilibru, schimbul de sarcină raportat la unitatea de suprafaţă şi timp este acelaşi în ambele sensuri şi corespunde curentului de schimb, i_o. Potenţialul care se realizează

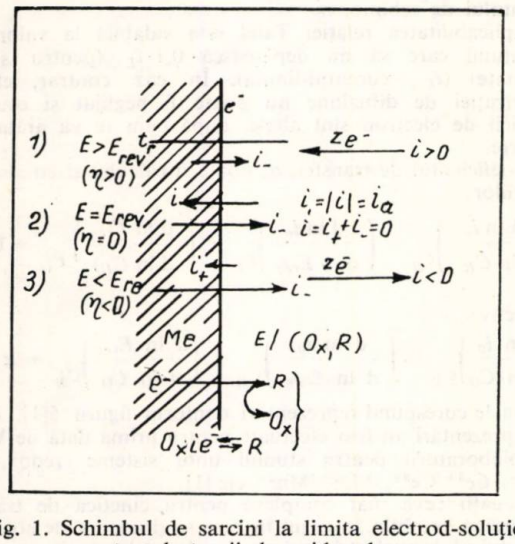


Fig. 1. Schimbul de sarcini la limita electrod-soluţie, pentru electrozii de oxidoreducere.

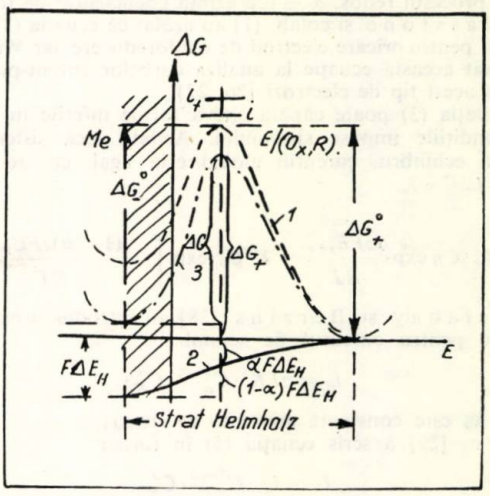


Fig. 2. Influenţa diferenţei de potenţial în stratul compact (Helmholz), ΔE_H, asupra energiilor de activare anodică, ΔG_+ şi catodică ΔG_-:

1 — curba de potenţial la $\Delta E_H = 0$; *2* — curba de variaţie a energiei particulelor în cîmpul electric al stratului dublu; *3* — curba de potenţial la $\Delta E_H > 0$.

în acest caz pe electrod depinde de natura sistemului şi de raportul activităţilor formelor oxidată a_o şi redusă a_R conform ecuaţiei Nernst:

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_R}, \qquad (2)$$

în care:

E_{rev} este potenţial reversibil, E° — potenţial normal-standard. Pentru simplificare, în locul activităţilor se pot folosi concentraţiile speciilor reactante.

Schema transferului de sarcină între electrod şi soluţie pentru un sistem redox este redată în figura 1 (curentul măsurat — care trece peste electrod — este dat de suma curenţilor anodic şi catodic: $i = i_+ + i_-$).

În figura 1 se arată trei cazuri distincte determinate de raportul existent între curenţii anodic şi catodic pentru sistemul studiat. Astfel:

1) $i_+ > |i_-|$; reacţia de electrod: $R \rightarrow O + ze^-$; curentul global: $i > 0$.

2) $i_+ = |i_-| = i_o$; reacţie de electrod:

$R \rightleftarrows O + ze$ (electrodul se află la echilibru); curentul global: $i = o$.

3) $i_+ < |i_-|$; reacţia de electrod: $O + ze \rightarrow R$; curentul global $i < o$.

Cazurile 1) şi 3) reprezintă scoaterea electrodului din starea sa de echilibru, prin trecerea peste acesta a unui curent anodic (cazul 1) sau catodic (cazul 3); efectul acestui proces îl constituie deplasarea potenţialului de electrod de la valoarea sa de echilibru, fenomen care reprezintă supratensiunea. Supratensiunea materializează „energia de activare" necesară desfăşurării oricăror procese de electrod, şi anume a etapelor lente ale acestora, cu viteză măsurabilă.

Cauza frînării etapei de transfer o constituie valoarea relativ mare a energiei de activare a acestei etape. Energiile de activare (anodică şi catodică) depind mult de potenţialul de electrod. Frînarea reacţiei de transfer are loc numai la pătrunderea speciilor în partea compactă (Helmholz) a stratului dublu electric, deci modificarea potenţialului acţionează asupra energiei de activare numai în această regiune (fig. 2).

Viteza de reacţie (curentul global) pentru un proces tipic de transfer de sarcină (în prezenţa unui electrolit indiferent) se exprimă prin ecuaţia:

$$i = zFK_+ \cdot C_R \cdot \exp\left(\frac{\alpha zFE}{RT}\right) - zFK \cdot C_o \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right] \qquad (3)$$

Constantele de viteză K_+ şi K_- includ valorile energiilor de activare pentru procesul anodic, ΔG_+, respectiv catodic,

ΔG_-, şi depind deci de natura electrodului pe care se desfăşoară procesul redox. α — reprezintă coeficientul de transfer.

Glasstone şi colab. [1] au arătat că ecuaţia (3) poate fi justă pentru oricare electrod de oxidoreducere, iar Vetter a folosit această ecuaţie la analiza curbelor curent-potenţial pentru acest tip de electrozi [26, 27].

Ecuaţia (3) poate căpăta cîteva forme diferite în funcţie de condiţiile impuse sistemului. Astfel, dacă sistemul se află la echilibru, curentul global este egal cu zero, iar $i_+ = |i_-| = i_o$.

Deci:

$$i_o = K_+ \cdot C_R \exp \frac{\alpha z F E_{rev}}{RT} = K \cdot C_o \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha) z F E_{rev}}{RT} \right] \quad (4)$$

Delahay şi Berzins [28] au introdus următoarea ecuaţie pentru curentul de schimb:

$$i_o = zFK_s \cdot C_o^{1-\alpha} \cdot C_R^{\alpha}, \quad (5)$$

unde K_s este constantă aparentă de viteză;
Spiro [29] a scris ecuaţia (5) în forma:

$$i_o = i_{oo} \cdot C_o^{1-\alpha} \cdot C_R^{\alpha} \quad (6)$$

în care $i_{oo} = zFK_s$ este curentul de schimb standard.

Dacă electrodul redox este traversat de un curent exterior, iar supratensiunea care apare este de transfer de sarcină ($\eta_T = E - E_{rev}$), ecuaţia curentului global devine:

$$i = i_o \left\{ \exp \frac{\alpha z F \eta_T}{RT} - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) z F \eta_T}{RT} \right] \right\} \quad (7)$$

La valorile mici ale supratensiunii ($\eta_T \leqslant \frac{RT}{F}$), ecuaţia ia forma: (7)

$$i = i_o \frac{zF\eta_T}{RT} \quad (8)$$

care arată că în apropierea potenţialului de echilibru, curentul global este proporţional cu supratensiunea. Panta dreptei $\eta_T - i$, în apropierea potenţialului de echilibru:

$$\left(\frac{\Delta \eta_T}{\Delta i} \right)_{\eta_i \to o} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{i_o} \quad (9)$$

care reprezintă „rezistenţa de polarizaţie (tranziţie)" este independentă de coeficientul de transfer, α, şi poate servi la determinarea curentului de schimb, i_o[30].

La supratensiuni mari $\left(\eta_T > \frac{RT}{F} \right)$, ecuaţia (7) se simplifică, de asemenea, reducîndu-se numai la prima sau a doua componentă:

— pentru supratensiuni anodice mari:

$$\eta_T = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_o} \quad (10)$$

(sau $\eta_T = a + b \log |i|$;

— pentru supratensiuni catodice mari:

$$\eta_T = - \frac{RT}{(1-\alpha)\, zF} \ln \frac{i}{i_o} \quad (11)$$

(sau: $\eta_T = a - b \log |i|$),

Obţinînd-se astfel relaţii tip Tafel (fig. 3).

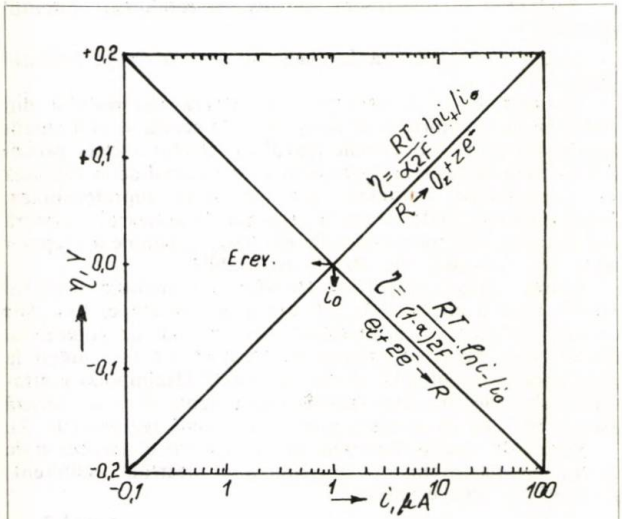


Fig. 3. Relaţia între supratensiune şi curent pentru un sistem de oxidoreducere.

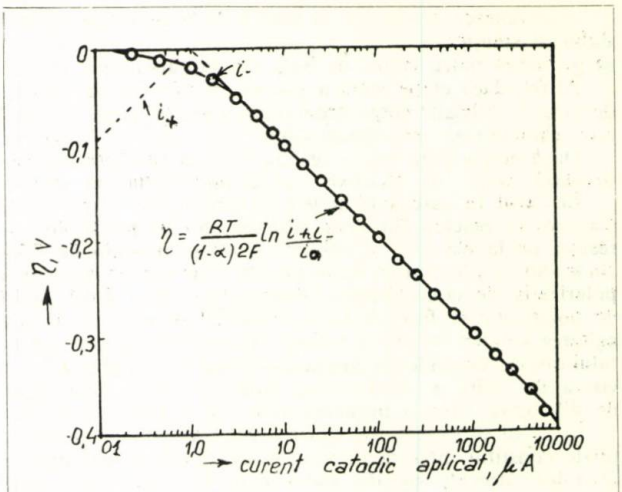


Fig. 4. Relaţia între supratensiune şi curentul catodic aplicat, pentru un proces redox.

De remarcat faptul că nu pot fi măsurate experimental, vitezele individuale de oxidare sau reducere (respectiv curenţii), ci numai curentul global; la valori suficient de mari ale supratensiunii, însă, curenţii individuali se pot apropia ca valoare de cel global (în funcţie de direcţia de polarizare), figura 4.

Dependenţa lineară semilogaritmică supratensiune-curent poate servi la recunoaşterea existenţei supratensiuni de transfer. Pantele acestor drepte caracterizează coeficientul de transfer, α, $\left(\frac{\Delta \eta}{\Delta \log i} = \frac{2,3\ RT}{\alpha z F} \right)$; prin prelungirea acestora în domeniul potenţialului reversibil se poate obţine valoarea curentului de schimb, i_o.

Aplicabilitatea relaţiei Tafel este valabilă la valori ale curentului care să nu depăşească $0,1 \cdot i_L$ (pentru soluţii neagitate) (i_L — curentul-limită). În caz contrar, efectul polarizaţiei de difuziune nu poate fi neglijat şi ecuaţiile cineticii de electrod sînt altele, după cum se va arăta mai departe.

Coeficientul de transfer, α, poate fi calculat şi cu ajutorul ecuaţiilor:

$$\left(\frac{\mathrm{d} \ln i_o}{\mathrm{d} \ln C_R} \right)_{C_O} = \left(\frac{\mathrm{d} \ln i_o}{\mathrm{d} \ln E_{rev}} \right)_{C_O} \times \left(\frac{\mathrm{d} \ln E_{rev}}{\mathrm{d} \ln C_R} \right)_{C_O} = 1 - \alpha \quad (12)$$

respectiv:

$$\left(\frac{\mathrm{d} \ln i_o}{\mathrm{d} \ln C_O} \right)_{C_R} = \left(\frac{\mathrm{d} \ln i_o}{\mathrm{d} \ln E_{rev}} \right)_{C_R} \times \left(\frac{\mathrm{d} \ln E_{rev}}{\mathrm{d} \ln C_O} \right)_{C_R} = \alpha \quad (13)$$

cărora le corespund reprezentări conform figurii 5[1]. Astfel de reprezentări au fost efectuate pentru prima dată de Vetter şi colaboratorii pentru studiul unor sisteme redox, ca: J_3^-/J^-, Ce^{4+}/Ce^{3+}, Mn^{3+}/Mn^{2+} etc [1].

Ecuaţii ceva mai complexe pentru cinetica de transfer de sarcină se obţin în cazul în care se ţine cont de structura stratului dublu electric, respectiv de căderea de potenţial în stratul dublu difuz, [31—33].

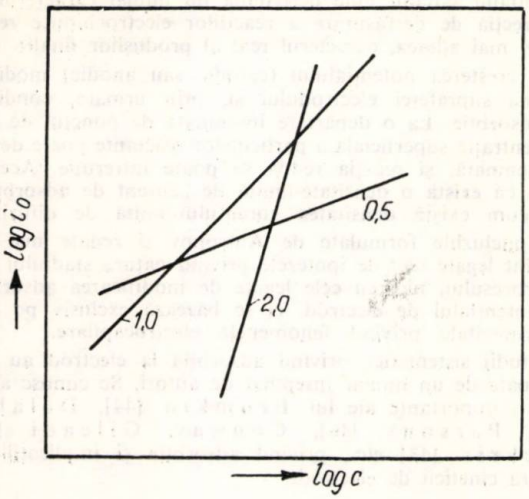


Fig. 5. Dependența curentului de schimb de concentrația speciei reactante (pante: 0,5; 1,0; 2,0).

3. Transportul reactanților și al produșilor de reacție. Polarizația de concentrație

Dacă etapa lentă a proceselor redox de electrod o constituie transportul reactanților sau al produșilor de reacție din soluție la suprafața electrodului, sau invers, polarizația care însoțește procesul este polarizația de difuziune.

Dacă frînarea procesului de transport se datorește numai difuziunii, polarizația care apare este polarizația de difuziune. În acest caz, polarizația electrodului este dată de diferența potențialelor Nernst pentru activitățile speciilor reactante din soluții și de la electrod, și anume pentru un sistem redox corespunzător ecuației (1), ecuația pentru polarizația de difuziune, η_d' este:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) / \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right)^{*} \qquad (14)$$

Dependența grafică $\eta_i - \log \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) / \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right)$ reprezintă drepte ale căror pante $\Delta\eta_i / \Delta \log \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) / \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right) = \frac{2{,}3\ RT}{zF}$ indică, pentru procesul redox, control numai prin difuziune.

Există cazuri cînd frînarea procesului de electrod se datorește unor reacții chimice care preced sau urmează etapa de transfer de sarcină, și atunci polarizația care apare se numește polarizație de reacție (chimică).

Polarizația de reacție este cu atît mai mare, în cazul proceselor redox, cu cît modificările care apar în structura și compoziția particulelor participante la reacție sînt mai puternice [3, 4].

Rareori, în procesele de oxidoreducere apare numai o singură formă de supratensiune. De regulă, toate etapele procesului pot contribui la definirea unei supratensiuni-sumă. Cazul cel mai des tratat este cel al considerării supratensiunii de transfer și al celei de difuziune ca participante la definirea supratensiunii globale. Acest caz este luat în considerație în special atunci cînd se lucrează în condiții hidrodinamice staționare, în prezența unui exces de electrolit indiferent și la curenți $i > 0{,}1\ i_L$. În acest caz ecuația care se obține pentru definirea vitezei procesului este:

$$i = i_o \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) \exp \frac{\alpha z F \eta_i}{RT} - \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right) \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha) z F \eta_i}{RT} \right] \right\} \qquad (15)$$

* i_{La}, i_{Lc} — curentul limită anodic, respectiv catodic.

în care $\eta_i = \eta_T + \eta_d$.

O curbă ilustrativă pentru corecția supratensiunii de transfer cu cea de difuziune este dată în figura 6.

Examinarea figurii 6 arată că deviația de la comportarea Tafel cauzată de polarizația de difuziune este oarecum însemnată și ilustrează dificultățile în ceea ce privește măsurătorile de supratensiune cînd se lucrează în apropierea curentului-limită [35].

Pentru evidențierea celor două componente, η_T și η_d, Petrocelli [36] și Eisenberg [37] prezintă ecuația (15) în forma:

$$\eta_i = \eta_T + \eta_d = \frac{RT}{zF} \ln Q + \frac{i}{i_o} - \exp \frac{\alpha z F \eta_i}{RT} / \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) \qquad (16)$$

în care:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) / \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right) = \frac{RT}{zF} \ln Q \qquad (17)$$

iar Regner și Balej [38] prezintă aceeași ecuație în forma:

$$\eta_i = \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_\alpha - \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_o \qquad (18)$$

ecuație analoagă ecuației Tafel, cu deosebirea că aici curentul este înlocuit cu expresia j_α (pentru procesul anodic), egală cu:

$$j_\alpha = i / \left[\left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right) \exp \left(- \frac{z F \eta_i}{RT} \right) \right] \qquad (19)$$

Pentru procesul invers (catodic) se folosesc ecuații analoage:

$$\eta_i = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln i_o - \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln j_\beta \qquad (20)$$

unde:

$$j_\beta = i / \left[\left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) \exp \frac{(1-\alpha) z F \eta_i}{RT} - \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right) \right] \qquad (21)$$

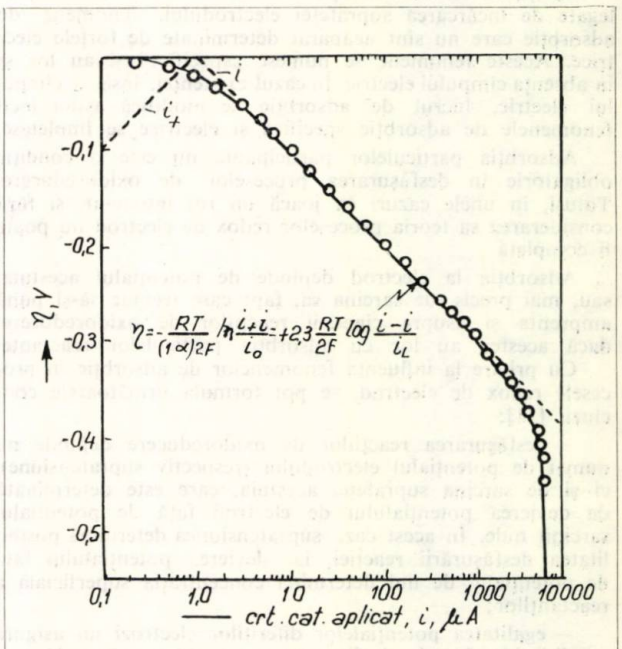


Fig. 6. Efectul polarizației de difuziune asupra relației supratensiune-curent catodic aplicat, pentru un sistem redox.

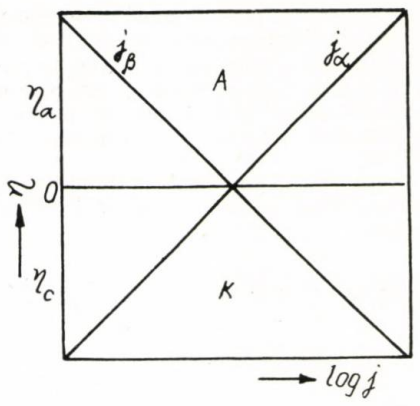


Fig. 7. Dependența semilogaritmică η_i — log j.

Reprezentarea valorilor experimentale într-o diagramă η_i — log j permite calculul coeficientului de transfer (din panta $\Delta\eta_i/\Delta\log j = 2{,}3\ RT/\alpha zF$) și a curentului de schimb (la $\eta_i = 0$) (fig. 7).

Pentru toate situațiile prezentate s-a considerat că suma coeficienților de transfer anodic și catodic este egală cu unitatea. Această „presupunere" este valabilă pentru majoritatea sistemelor redox. Există, însă, și excepții de la această regulă, determinate după V e t t e r [39, 40] de transferul consecutiv al mai multor electroni, sau, după B r e i t e r [41], de adsorbția la electrod a intermediarilor de reacție.

Tratarea cineticii redox în maniera prezentată aici este valabilă pentru cazul înregistrării curbelor curent-potențial în condiții staționare.

În funcție de metoda de investigare folosită (potențiostatică, galvanostatică, curent alternativ, etc.), modul de tratare și de calcul al parametrilor cinetici este diferit [42, 43].

4. Rolul fenomenelor de adsorbție în procesele redox

La limita electrod soluție au loc, în afara fenomenelor legate de încărcarea suprafeței electrodului, fenomene de adsorbție care nu sînt neapărat determinate de forțele electrice. Aceste fenomene se numesc „specifice" și au loc și în absența cîmpului electric. În cazul existenței, însă, a cîmpului electric, lucrul de adsorbție se modifică astfel încît fenomenele de adsorbție specifică și electrice se împletesc.

Adsorbția particulelor participante nu este o condiție obligatorie în desfășurarea proceselor de oxidoreducere. Totuși, în unele cazuri ea joacă un rol însemnat, și fără considerarea sa teoria proceselor redox de electrod nu poate fi completă.

Adsorbția la electrod depinde de potențialul acestuia, sau, mai precis, de sarcina sa, fapt care trebuie să-și pună amprenta și asupra cineticii reacțiilor de oxidoreducere, dacă acestea au loc cu adsorbția particulelor reactante.

Cu privire la influența fenomenelor de adsorbție în procesele redox de electrod, se pot formula următoarele concluzii [34]:

— desfășurarea reacțiilor de oxidoreducere depinde nu numai de potențialul electrodului (respectiv supratensiune), ci și de sarcina suprafeței acestuia, care este determinată de devierea potențialului de electrod față de potențialul sarcinii nule. În acest caz, supratensiunea determină posibilitatea desfășurării reacției, iar devierea potențialului față de potențialul de nul determină concentrația superficială a reactanților;

— egalitatea potențialelor diferiților electrozi nu asigură condiții identice de desfășurare a reacțiilor redox. Una și aceeași valoare a potențialului poate corespunde, în funcție de mărimea potențialului sarcinii nule a diferitelor metale, unei încărcări (sarcini) diferite a suprafeței, prin urmare unor condiții diferite de adsorbție;

— valoarea potențialului și devierea acestuia față de potențialul sarcinii nule determină nu numai caracterul, ci și direcția de desfășurare a reacțiilor electrochimice redox și, cel mai adesea, caracterul real al produșilor finali;

— creșterea potențialului (catodic sau anodic) modifică sarcina suprafeței electrodului și, prin urmare, condițiile de adsorbție. La o depărtare însemnată de punctul de nul, concentrația superficială a particulelor reactante poate deveni neînsemnată, și reacția redox se poate întrerupe. Această arată că există o densitate-limită de „curent de adsorbție", așa cum există densitatea curentului-limită de difuziune.

Concluziile formulate de Antropov și redate mai sus nu sînt legate nici de ipotezele privind natura stadiului lent al procesului, nici cu cele legate de modificarea adsorbției cu potențialul de electrod, ci se bazează exclusiv pe date experimentale privind fenomenele electrocapilare.

Studii sistematice privind adsorbția la electrod au fost efectuate de un număr însemnat de autori. Se cunosc astfel lucrări importante ale lui F r u m k i n [44], D e l a h a y [45], P a r s o n s [46], C o n w a y, G i l e a d i [47], B o c k r i s [48] etc., privind adsorbția și implicațiile ei asupra cineticii de electrod.

5. Rolul naturii electrodului suport în procesele redox

În procesele redox de electrod influența materialului electrodului se poate manifesta prin două efecte: supratensiunea pe care o poate da și efectul catalitic. Astfel, procesele care necesită potențiale ridicate (anodice sau catodice) cer folosirea unor electrozi cu supratensiune mare pentru descărcarea oxigenului respectiv hidrogenului.

Relații cantitative privind influența materialului electrodului asupra cineticii redox au fost redate de D o g o n a d z e și C i ș m a ș e v [18]; aceștia exprimă viteza reacțiilor redox în funcție de densitatea de sarcină a electronilor în nivelul Fermi, astfel:

$$i = \frac{e\delta}{h}\left(\frac{\pi_{KT}}{E_s}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_f \cdot L^2 (C_O \cdot C_R)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{Es}{4\,KT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{5e\Psi}{2\,KT}\right) \cdot \exp\left(\frac{e\eta}{2\,KT}\right) \tag{22}$$

în care:

δ este grosimea stratului Helmholz ($\simeq 2\times10^{-8}$ cm);

E_s — energia de reorganizare a solventului;

Ψ — potențialul în stratul extern Helmholz;

L — schimbul integral.

În ecuația (22) efectul materialului electrodului este redat de termenii ρ_f, L și $\exp(-5e\Psi/2KT)$. Ultimul termen este corecția Frumkin privind influența structurii stratului dublu asupra cineticii de electrod [1]. În soluții concentrate și în absența adsorbției specifice acest termen poate fi neglijat.

Valoarea densității de sarcină a electronilor, ρ_f, se exprimă, după L e v i c h [2] prin:

$$f = \left(\frac{1}{4\pi}\right)\left(\frac{2m^x}{K^2}\right)^{3/2} \cdot E_f^{\frac{1}{2}} \tag{23}$$

Masa efectivă a electronului, m^{x-}, este diferită de la un metal la altul, în timp ce energia Fermi, E_f, variază în limite relativ înguste ceea ce face ca acest prim termen să determine influența materialului electrodului asupra vitezei reacției redox.

Influența materialului asupra cineticii redox, studiată de H o m u t o v și S t a m c u l o v [49] pentru reducerea acidului azotic, arată existența unei dependențe periodice a potențialului de semiundă, $E_{\frac{1}{2}}$, de numărul atomic al metalelor, ca o indicație privind influența proprietăților electronice ale metalelor (densitatea de sarcină în zona de valență) asupra parametrilor cinetici ai procesului.

✦ ✦ ✦

Concluzii

— Studiul reacţiilor redox de electrod pe baza curbelor curent-potenţial permite evaluarea unor parametri cinetici importanţi ai acestora, ca: ordin de reacţie, coeficient de transfer, curent de schimb etc., parametri care permit formularea unor concluzii cu privire la etapa lentă a proceselor şi a legilor cinetice care le guvernează.

— Influenţa unor parametri de lucru, ca: natura electrodului, agitaţia, electrolitului, temperatura etc., asupra dependenţei curent-potenţial poate, de asemenea, să dea indicaţii asupra etapelor lente, permiţînd elucidarea cineticii reacţiilor redox de electrod.

— Pornind de la dependenţa curent-potenţial realizată în condiţii staţionare, în scopul evaluării parametrilor cinetici şi a influenţei condiţiilor de lucru asupra proceselor, se poate stabili tipul de supratensiune care le controlează, deci a legilor cinetice ale acestora.

Bibliografie

1. Vetter, K. J. „Elektrochemische Kinetik", Berlin, 1961, p. 391.
2. Levich, V. G. „Advance in Electrochem. and Electrochem. Eng.", ed. P. Delahay, 1966. p. 249
3. Bockris, J. O' M., Conway, B. E., „Modern Aspects of Electrochem." London, 1964, p. 342
4. Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 392, p. 400
5. Eisenberg, M., Tobias, C. W. şi Wilke, C. R., L. Electrochem. Soc., **101**, 1954, p. 109
6. Serstobitova, I. E, şi Kabanov, B. E., Electrokhimiya, **4**, 1968, p. 1228
7. Vojnovic, M. V. şi Sepa, D. B., J. Chem, Phys., **12**, 1969, p. 5344
8. Izidina, S. O. şi Blonhina, A. P. Electrochimiya, **7**, 1971, p. 1725
9. Angell, D. H. şi Dickinson, T., J Electroanalyt. Chem., **35**, 1972, p.55
10. Lyamina, L. J., Tarasova, N. I. şi Gorbunova, K. M., Electrochimya, **11**, 1975, p. 260
11. Regner, A. şi Balej J., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1961, p. 237
12. Lerner, H. şi Anstin, L. G., J. Electrochim. Soc., **112**, 1965, p. 636.
13. Galus, Z. şi Adams, R. N., J. Phys. Chem. **67**, 1963, p 886
14. Sharma, L. R şi Jatinder, Dutt, Indian J. Chem., **8**, 1970, p.170
15. Lord, S. S. şi Rogers, L. B., Analyt. Chem., **26** 1954, p. 284
16. Gaylor, V. F., Conrad, A. L. şi Canderl, J. H., Analyt. Chem, **29**, 1954, p. 224
17. Neaţă-Bălescu, M., „Cinetica reacţiilor redox în medii anorganice pe electrozi de grafit", teză de doctorat. I.P.B., 1973
18. Dogonadze, R. R. şi Cişmaşcv Yu. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **145**, 1962, p. 849
19. Libby, W. P., J. Phys. Chem., **56**, 1952, p. 863
20. Conway, B. E. şi Bockris. J. O' M., J. Chem. Phys., **26**, 1957, p. 532
21. Damjanovici, A., Bay, A. şi Bockris, J. O' M., T. Electrochem. Soc., **113**, 1966 p. 739
22. Damjanovici, A. şi Brusic, V., Electrochim, Acta, **12**, 1967, p. 615, 1171
23. Galus, E. şi Adams, R. N., J. Phys. Chem. **67**, 1967, p. 866
24. Jordan. J. şi Javick, E. A., Electrochim. Acta, **6**, 1962, p. 23
25. Oniciu, L., „Chimie fizică. Electrochimie", Ed. tehnică, Bucureşti, 1974
26. Vetter, K. J., Z. Elektrochem., **59**, 1955, p. 596
27. Vetter, K. J., Z. Phys. Chem., **54**, 1950, p. 194, 199, 284
28. Delahay, P. şi Berzins, P., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6448
29. Spiro, H., Electrochim. Acta, 8, 1964, p. 1531
30. Stern, K. şi Geary, A. L., J. Electrochem. Soc. **104**, 1957, p. 56
31. Frumkin, A. N., Electrochimiya, **6**, 1970, p. 79
32. Dogonadze, R. R., Kuznețov, A. M., Electrokhimiya **11**. 1975, p. 3
33. Vorotînţev, M. A., Dogonadze, R. R. şi Kuznețov, A. M., Electrokhimiya, **10**, 1974, p. 1023
34. Antropov, L. I., „Teoreticescaia electrokhimiya", Moscva, 1965, p. 382
35. Stern, M., J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 187
36. Petrocelli, J., T. Electrochem. Soc., **102**, 1955, p. 609, 663
37. Eisenberg, M., Tobias, C. W. şi Wilke, C. E., J Electrochem. Soc., **103**, 1954 p. 109
38. Regner, A, şi Balej, J., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1961, p. 296
39. Vetter, K. J., Z. Naturforsch., 7a, 1952, p. 328
40. Vetter, K. J., Z. Naturforsch., 8à, 1952, p. 823
41. Breiter, N. P., Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 925
42. Damaskin, B. B., „The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Eng. Pract, „Mc Graw Hill, New York, 1967
43. Atanasiu, I. A., Răducanu, I. C. şi Geană, D., Studii şi cercetări Chim., Acad. R.S.R., **19**, 1971, p. 715
44. Frumkin, A. N., Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 465
45. Delahay, P., „Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience Publishers Inc., New York, 1965
46. Parsons, R., J. Electroanalyt. Chem., **27**, 1964, p, 136
47. Conway, B. E. şi Gileady, E., Trans. Faraday Soc., 5811962, p. 2493
48. Bockris, J. O' M., J. Electrochem. Soc., **188**, 1961, p. 676
49. Homutov, B. E. şi Stamculov, U. S., Electrokhimyia, 7,1971, p. 332

✦ ✦ ✦

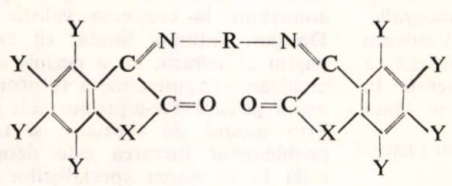
brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR PIGMENŢI ORGANICI HETEROCICLICI PENTRU MASE PLASTICE

BREVET R.S.R. NR. 57722

Pigmenţii organici heterociclici, la care se referă invenţia, se înscriu în seria noilor clase de pigmenţi cu rezistenţe superioare, adecvate în mod special colorării maselor plastice şi lacurilor.

Procedeul descris permite obţinerea unor pigmenţi organici heterociclici cu structură azometinică, cu formula generală:



în care:

X — grupă NH sau S;

Y — atom de hidrogen sau atom de clor;

R — rest de diamină primară aromatică sau heteroaromatică.

Produsele se obţin prin condensarea unor heterocicli simpli sau substituiţi cu halogeni la nucleul benzenic, cu diamine aromatice primare.

Reacţia are loc în acid polifosforic cu un conţinut de 80 — 87% P_2O_5 la temperaturi cuprinse între 80 şi 230°C, de preferinţă între 130 şi 180°C, timp de 2—8 ore.

Pigmenţii astfel sintetizaţi au următoarele caracteristici:

— punctul de topire peste 400°C;

— stabilitate termică pînă la 300°C;

— insolubilitate totală cu solvenţii organici uzuali, în plastifianţi, în acizi şi baze diluate;

— rezistenţă la migrare, foarte bună;

— rezistenţă la lumină, excelentă.

Dosar nr.: 75.279

Data înregistrării: 29.07.1971 Int. Cl.: C 09 b 55/00

Data publicării: 20.11.1974 Int. Cl.: 22 b, 15/00

C.Z.U.: 668.8

Autor:

Ing. Bernd Dietmar Bader,

Titular:

Întreprinderea de coloranţi „Colorom" — Codlea, jud. Braşov

recenzii

C. A. VASILESCU: **Combaterea produşilor poluanţi emişi de motoarele autovehiculelor**. Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975, 288 pagini, 39 tabele, 174 figuri.

Cartea, prima din acest domeniu în limba română, tratează un subiect de mare actualitate şi constituie un eveniment pentru toţi cei care se preocupă de combaterea poluanţilor proveniţi din motoarele autovehiculelor. În capitolul 1 se prezintă pe scurt proporţiile poluanţilor emişi de motoarele cu benzină şi motorină, în cele patru regimuri obişnuite de funcţionare. Capitolul următor cuprinde proprietăţile şi acţiunea principalilor poluanţi, reactivitatea hidrocarburilor, concentraţiilor admisibile ale poluanţilor şi diferite alte efecte ale acestora. Capitolul 3 se referă la reglementările din diferite ţări privitoare la limitarea emisiilor de poluanţi din motoare. Se discută valoarea nocivă relativă a poluanţilor şi prognoza gradului de poluare a oraşelor. Se analizează metodologia ciclurilor principale de încercare pe motoare cu benzină ale autovehiculelor (două cicluri americane şi ciclul european) şi se compară rezultatele acestora. Nu sînt neglijate nici încercările pe motoare în laborator în diferite regimuri, încercări utile şi pentru studiul combustibililor. În continuare se abordează încercările şi reglementările privitoare la motoarele cu aprindere prin comprimare, care emit poluanţi în cantitate mai redusă decît motoarele cu benzină. La motoarele în cauză principala limitare se referă la fumul din gazele de evacuare.

În capitolul 4 se explică geneza oxidului de carbon şi a oxidului de azot în procesul de ardere a benzinei şi se analizează factorii care intervin. Tot aici se prezintă modele ale proceselor de ardere în motor sub aspectele geometric şi chimic, arătîndu-se rezultatele obţinute. Geneza hidrocarburilor care se găsesc în gazele de evacuare este examinată începînd cu fenomenele din cilindrul motorului. Se iau de asemenea în considerare scăpările de gaze în carter precum şi emisiile de hidrocarburi rezultate din evaporarea benzinei. Combaterea poluanţilor este tratată prin diferite mijloace, modificarea dozajului venind pe primul plan. Injecţia de benzină este examinată în legătură cu obţinerea dozajelor egale şi corespunzătoare la toţi cilindrii motorului, ceeace aduce cu sine şi o reducere a concentraţiei poluanţilor, pe lîngă micşorarea consumului de benzină. Diferiţii factori (de stare, funcţionali, constructivi), împreună cu regimul detonant, condiţiile de exploatare şi de întreţinere a motorului, sînt trecuţi în revistă în legătură cu geneza poluanţilor şi reducerea concentraţiei acestora. Se menţionează combaterea poluanţilor prin recircularea gazelor de ardere, prin sărăcirea dozajului şi prin reducerea avansului la declanşarea scînteii electrice. Se fac unele aprecieri asupra efectelor tehnice şi economice preconizate pentru combaterea poluanţilor la geneză. Geneza şi combaterea poluanţilor din motorul cu ardere prin comprimare constituie obiectul capitolului 5. Aici se examinează particularităţile proceselor de ardere în ceea ce priveşte geneza poluanţilor, diferitele ipoteze asupra mecanismelor chimice. Se discută formarea amestecului şi arderea în diferitele tipuri de motoare (cu injecţie directă, cu antecameră etc.). Mai departe se examinează geneza poluanţilor (fumul, oxizii de azot, oxidul de carbon, hidrocarburile, aldehidele, bioxidul de sulf, produşii odoranţi) şi influenţa factorilor specifici. Şi aici se menţionează efectul pozitiv al recirculării gazelor de ardere şi se face o apreciere economică. Combaterea poluării mediului produsă de motoarele cu ardere internă prin intermediul combustibilului constituie capitolul 6. Se iau în considerare mai ales combustibilii lichizi, derivaţi din ţiţei. Dintre proprietăţile acestora se examinează în special influenţa volatilităţii benzinei şi a tetraetilplumbului. Se iau în considerare diferiţi aditivi care ar putea ajuta la combaterea poluanţilor, precum şi modificările în perspectivă ale benzinelor. În ce priveşte combustibilul pentru motorul cu ardere prin comprimare se discută influenţa densităţii şi a volatilităţii, a cifrei octanice precum şi a aditivilor asupra emisiei de poluanţi. Se discută de asemenea modificarea motorinelor. În continuare se comentează influenţa combustibililor gazoşi, inclusiv a hidrogenului, asupra emisiilor poluante. Capitolul 7 se referă la combaterea poluanţilor prin neutralizarea lor. Se examinează folosirea reactorilor termici (condiţii de lucru, reactorii interiori şi exteriori) şi capacitatea lor neutralizantă. Se analizează aspectele teoretice ale reactorilor catalitici, cele constructive şi de exploatare, precum şi capacitatea lor de a neutraliza poluanţii. Se indică metode pentru diluarea fumului la motoarele cu aprindere prin comprimare. Se face o apreciere economică în legătură cu utilizarea reactorilor la autovehiculele din ţara noastră. Capitolul final cuprinde metode de măsurare a concentraţiei poluanţilor în gazele de evacuare. Se descriu metodele de măsurare a oxidului de carbon, a hidrocarburilor, a oxizilor de azot, a gradului de fum, de apreciere a mirosului, precum şi amenajări pentru efectuarea măsurătorilor de concentraţii de poluanţi.

Lucrarea se bazează în mare măsură pe experienţa directă a autorului, acumulată în cercetări numeroase în legătură cu geneza şi combaterea poluanţilor, precum şi pe o bogată bibliografie. Cartea prof. dr. doc. ing. C. A. Vasilescu reprezintă o contribuţie valoroasă a şcolii româneşti într-un domeniu în care prezenţa noastră este de dată relativ recentă.

G. A. RĂDULESCU

A. P. SZILAS: Production and transport of Oil and Gas. **Extracţia şi transportul petrolului şi al gazelor.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1975, 630 pag.

În această lucrare autorul tratează despre problemele fundamentale ale curgerii fluidelor compresibile şi necompresibile (newtoniene şi nenewtoniene) prin conducte (cap. 1), extracţia (prin sonde) a petrolului şi a gazelor (cap. 2 — 5), colectarea şi separarea petrolului şi gazelor (cap. 6) şi transportul petrolului şi al gazelor prin conducte (cap. 7 şi 8). În primul capitol — în care se sintetizează principalele cunoştinţe în domeniul curgerii fluidelor prin conducte — autorul, bazîndu-se pe o largă bibliografie de specialitate, prezintă în mod larg două probleme deosebit de importante în extracţia şi exploatarea petrolului şi a gazelor şi anume: curgerea fluidelor nenewtoniene prin conducte şi curgerea bifazică a fluidelor prin conducte, cu o privire critică asupra diferitelor modele propuse în acest sens şi a limitelor de aplicabilitate a conceptelor respective. În tratarea problemelor privind extracţia petrolului şi a gazelor se subliniază — în mod justificat — interacţiunea dintre sondă şi strat, se prezintă principalele metode de extracţie şi echipamentul necesar şi se expun consideraţiile tehnico-economice în alegerea celor mai economice metode de extracţie.

În cadrul capitolului privind colectarea şi separarea petrolului şi a gazelor în afară de prezentarea unor probleme privind echilibrul lichid-vapori şi a echipamentului de separare utilizat curent se prezintă şi caracteristicile echipamentului tubular care se foloseşte (ţevi, elemente de îmbinare şi armături), precum şi unele probleme de depozitare. În ultimele două capitole se prezintă pe larg problemele transportului petrolului şi al gazelor prin conducte simple şi complexe, în regim izoterm şi neizoterm, staţionarea şi nestaţionarea, dîndu-se toate elementele de care se dispune pentru calculul hidraulic al sistemelor de conducte (cît şi pentru calculul de verificare al sistemelor în funcţiune). Folosind o largă bibliografie de specialitate, precum şi propria-i experienţă în acest domeniu, autorul reuşeşte să prezinte în mod sintetic, dar riguros ştiinţific, principalele probleme care se pun în domeniile abordate.

Este un merit al autorului în tratarea problemelor expuse că ia în considerare aspectele tehnico-economice ale soluţiilor propuse, în scopul alegerii celei mai economice.

În sfîrşit, faptul că se utilizează în exclusivitate sistemul SI de unităţi de măsură şi că în lucrare se prezintă numeroase rezolvări cantitative a unor probleme contribuie la creşterea valorii lucrării. Desigur, volumul limitat ca număr de pagini al lucrării, nu a permis autorului analizarea în adîncime a tuturor problemelor pe care şi le-a propus să le prezinte. Prin modul de abordare şi tratare a problemelor lucrarea este deosebit de utilă în formarea specialiştilor cu pregătire superioară în domeniul petrolului, precum şi a inginerilor şi subinginerilor care lucrează în proiectarea, cercetarea şi exploatarea zăcămintelor de petrol şi gaze.

S. SOARE, E. SOARE, M. TOMESCU

LEONARD BADEA

Determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme tehnologice chimice complexe, prin programare dinamică. II*

D.C.66:621 – 503

An illustrative example of application of the model for the determination of the optimal number of stages of a chemical flow sheet, developed in the first part of this paper, to a complex flow sheet consisting of one conversion stage and three rectification stages, is presented.

În prima parte a lucrării a fost prezentat un model matematic pentru optimizarea numărului de stadii ale unei scheme tehnologice complexe formată din stadiile 1,2, . . ,N.

În această a doua parte a lucrării, se exemplifică modelul respectiv la o schemă formată dintr-un stadiu de conversie şi trei stadii de rectificare.

Exemplu

Se consideră schema tehnologică formată dintr-un stadiu de conversie (1) şi trei stadii de rectificare (2,3,4) (fig. 2).

Stadiul *1* este alimentat cu două materii prime proaspete, constituite din component *H* în amestec cu o cantitate mică de component *E* şi, respectiv, din component *E* şi cu un produs intermediar recirculat, constituit din componenţi *E* şi *I*, rezultat de la stadiul *2*.

Din stadiu rezultă un produs intermediar, constituit din componenţi *E,I,J,K* şi *L*, care alimentează stadiul *2*.

Stadiul *2* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul *1* şi cu un produs intermediar (recirculat), constituit din componenţi *I* şi *J*, rezultat de la stadiul *3*.

Din stadiu rezultă, în afară de produsul intermediar care este recirculat la stadiul 1, un produs intermediar, constituit din componenţi *E,I,J, K*şi *L*, care alimentează stadiul *3*, şi un produs finit constituit din component *I* în amestec cu cantităţi mici de componenţi *E* şi *J*.

Stadiul *3* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul *2* şi cu un produs intermediar (recirculat), constituit din componenţi *J,K* şi *L*, rezultat de la stadiul *4*.

Din stadiu rezultă, în afară de produsul intermediar care este recirculat la stadiul *2*, un produs intermediar, constituit din componenţi *J,K* şi *L*, care alimentează stadiul *4*, şi un produs finit, constituit din component *J* în amestec cu cantităţi mici de componenţi *I* şi *K*.

Stadiul *4* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul 3.

Din stadiu rezultă, în afară de produsul intermediar care este recirculat la stadiul *3*, un produs finit constituit din componenţi *K* şi *L* în amestec cu o cantitate mică de component *J*.

Se cere să se calculeze numărul optim de stadii ale schemei tehnologice, corespunzător beneficiului maxim care poate fi obţinut.

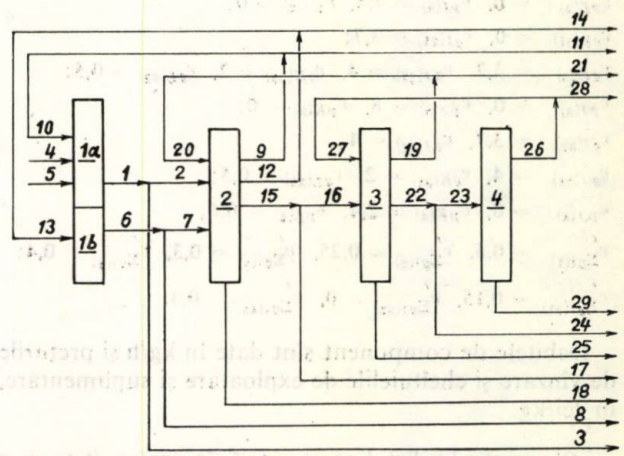


Fig. 2. Schemă tehnologică formată din stadiile 1, · · ·, 4.:
1 — stadiu de conversie; *2* — stadiu de rectificare I; *3* — stadiu de rectificare II; *4* — stadiu de rectificare III; *1* — g_i(1a 2), (i = E,I,J,K,L); *2* — b_i (12) g_i(1a 2) (i = E,I,J.K.L); *3* — (1—b_i (12)) g_i(1a 2) (i=E,I,J,K,L); *4* — f_i (O 1a) 1 (i = H,E); *5* — $f_{E(O\ 1a)}$ 2; *6* — g_I (1b 2); *7* — b_i (12) g_I (1b 2); *8* — (1—b_i (12)) g_I(1b 2); *9* — g_E (2 1a); *10* — b_i (21) g_E(2 1a); *11* — (1—b_i (21)) g_E(2 1a); *12* — g_I (2 1b); *13* — b_i (21) g_I (2 1b); *14* — (1 — b_I (21)) g_I (2 1b); *15* — g_i (23) (i = I,J,K,L); *16* — b_i (23) g_i (23) (i = I,J,K,L); *17* — (1 — b_i (23)) g_i (23) (i = I,J,K,L); *18* — p_i (2) (i = E,I,J); *19* — g_i (32) (i = I,J); *20* — b_i (32) g_i (32) (i = I,J); *21* — (1 — b_i (32)) g_i (32) (i = I,J); *22* — g_i (34) (i = J,K,L); *23* — b_i (34) g_i (34) (i = J,K,L); *24* — (1 — b_i (34)) g_i (34) (i = J,K,L); *25* — p_i (3) (i = I,J,K); *26* — g_i (43) (i = J,K,L); *27* — b_i (43) g_i (43) (i = J,K,L); *28* — (1 — b_i (43) g_i (43) (i = J,K,L); *29* — p_i (4) (i = J,K,L).

* Nota I a apărut în Revista de chimie 27, nr. 3, 1976, p. 207

Datele inițiale:

$c_{E(1a\ 2)} = 0{,}050121$, $c_{I(1a\ 2)} = 0{,}799583$, $c_{J\ (1a\ 2)} = 0{,}100176$, $c_{K(1a\ 2)} = 0{,}010037$, $c_{L(1a\ 2)} = 0{,}040083$;

$c^{+}_{I(1b\ 2)} = 1$;

$h_{E(1a)} = 0{,}290491$, $h_{H(1a)} = 0{,}709509$;

$c^{+}_{E(2\ 1a)} = 0{,}983095$, $c^{+}_{E(2)} = 0{,}016905$;

$c^{+}_{I(2\ 1b)} = 0{,}002270$, $c^{+}_{I(23)} = 0{,}127872$, $c^{+}_{I(2)} = 0{,}869858$;

$c^{+}_{J(23)} = 0{,}971790$, $c^{+}_{J(2)} = 0{,}028210$;

$c^{+}_{K(23)} = 1$;

$c^{+}_{L(23)} = 1$;

$c^{+}_{I(32)} = 0{,}998336$, $c^{+}_{I(3)} = 0{,}001664$;

$c^{+}_{J(32)} = 0{,}095785$, $c^{+}_{J(34)} = 0{,}193008$, $c^{+}_{J(3)} = 0{,}711207$;

$c^{+}_{K(34)} = 0{,}974684$, $c^{+}_{K(3)} = 0{,}025316$;

$c^{+}_{L(34)} = 1$;

$c^{+}_{J(43)} = 0{,}992556$, $c^{+}_{J(4)} = 0{,}007444$;

$c^{+}_{K(43)} = 0{,}692641$, $c^{+}_{K(4)} = 0{,}307359$;

$c^{+}_{L(43)} = 0{,}115108$, $c^{+}_{L(4)} = 0{,}884892$;

$f_{H(0\ 1a)1} = 1000$; $f_{E(0\ 1a)1} = 20{,}0257$;

$v_{gE(12)} = 0$, $v_{gI(12)} = 3{,}7$, $v_{gJ(12)} = 4$, $v_{gK(12)} = 2$, $v_{gL(12)} = 0{,}5$;

$v_{fH(01)} = 5$, $v_{fE(01)1} = 0$, $f_{E(01)2} = 0{,}01$;

$v_{pE(2)} = 0$, $v_{pI(2)} = 7{,}4$, $v_{pJ(2)} = 0$;

$v_{gE(21)} = 0$, $v_{gI(21)} = 3{,}7$;

$v_{gI(23)} = 3{,}7$, $v_{gJ(23)} = 4$, $v_{gK(23)} = 2$, $v_{gL(23)} = 0{,}5$;

$v_{pI(3)} = 0$, $v_{pJ(3)} = 8$, $v_{pK(3)} = 0$;

$v_{gI(32)} = 3{,}7$, $v_{gJ(32)} = 4$;

$v_{gJ(34)} = 4$, $v_{gK(34)} = 2$, $v_{gL(34)} = 0{,}5$;

$v_{pJ(4)} = 0$, $v_{pK(4)} = 2{,}4$, $v_{pL(4)} = 0{,}6$;

$v'_{\Sigma gi(1)} = 0{,}5$, $v'_{\Sigma gi(2)} = 0{,}25$, $v'_{\Sigma gi(3)} = 0{,}3$, $v'_{\Sigma gi(4)} = 0{,}4$;

$v'_{\Sigma gi(21)} = 0{,}15$, $v'_{\Sigma gi(32)} = 0$, $v'_{\Sigma gi(43)} = 0{,}3$.

Debitele de component sînt date în kg/h și prețurile de vînzare și cheltuielile de exploatare și suplimentare, în lei/kg.

Observație: Stadiul *1* se consideră, în conformitate cu o lucrare anterioară [12], că este format din două substadii, respectiv substadiul de transformare (*1a*) și substadiul de separare (*1b*), componentul *I* care alimentează stadiul *1* fiind considerat un component inert.

Stadiile 2, 3 și 4 se consideră stadii de separare.

1. *Stabilirea variabilelor modelului*

Ținînd seamă de datele inițiale ale problemei, se notează:

$b_{i(12)} g_{E(1a\ 2)} = x_1$, $(1 - b_{i(12)}) g_{E(1a\ 2)} = x_2$, $b_{i(12)} g_{I(1a\ 2)} = x_3$, $(1 - b_{i(12)}) g_{I(1a\ 2)} = x_4$, $b_{i(12)} g_{J(1a\ 2)} = x_5$, $(1 - b_{i(12)}) g_{J(1a\ 2)} = x_6$, $b_{i(12)} g_{K\ (1a\ 2)} = x_7$, $(1 - b_{i(12)}) g_{K(1a\ 2)} = x_8$, $b_{i(12)} g_{L(1a\ 2)} = x_9$, $(1 - b_{i(12)}) g_{L(1a\ 2)} = x_{10}$, $\sum g_{i(1a)} = x_{11}$, $f_{H(0\ 1a)1} = x_{12}$, $f_{E(0\ 1a)1} = x_{13}$, $f_{E(0\ 1a)2} = x_{14}$, $b_{i(12)} g_{I(1b\ 2)} = x_{15}$, $(1 - b_{i(12)}) g_{I(1b\ 2)} = x_{16}$, $\sum g_{i(1b)} = x_{17}$, $b_{i(21)} g_{E(2\ 1a)} = x_{18}$, $(1 - b_{i(21)}) g_{E(2\ 1a)} = x_{19}$, $b_{i(21)} g_{I(2\ 1b)} = x_{20}$, $(1 - b_{i(21)}) g_{I(2\ 1b)} = x_{21}$, $b_{i(23)} g_{I(23)} = x_{22}$, $(1 - b_{i(23)}) g_{I(23)} = x_{23}$, $b_{i(23)} g_{J(23)} = x_{24}$, $(1 - b_{i(23)}) g_{J(23)} = x_{25}$, $b_{i(23)} g_{K(23)} = x_{26}$, $(1 - b_{i(23)}) g_{K(23)} = x_{27}$, $b_{i(23)} g_{L(23)} = x_{28}$, $(1 - b_{i(23)}) g_{L(23)} = x_{29}$, $p_{E(2)} = x_{30}$, $p_{I(2)} = x_{31}$, $p_{J(2)} = x_{32}$, $\sum g_{i(2)} = x_{33}$, $b_{i(32)} g_{I(32)} = x_{34}$, $(1 - b_{i(32)}) g_{I(32)} = x_{35}$, $b_{i(32)} g_{J(32)} = x_{36}$, $(1 - b_{i(32)}) g_{J(32)} = x_{37}$, $b_{i(34)} g_{J(34)} = x_{38}$, $(1 - b_{i(34)}) g_{J(34)} = x_{39}$, $b_{i(34)} g_{K(34)} = x_{40}$, $(1 - b_{i(34)}) g_{K(34)} = x_{41}$, $b_{i(34)} g_{L(34)} = x_{42}$, $(1 - b_{i(34)}) g_{L(34)} = x_{43}$, $p_{I(3)} = x_{44}$, $p_{J(3)} = x_{45}$, $p_{K(3)} = x_{46}$, $\sum g_{i(3)} = x_{47}$, $b_{i(43)} g_{J(43)} = x_{48}$, $(1 - b_{i(43)}) g_{J(43)} = x_{49}$, $b_{i)43)} g_{K(43)} = x_{50}$, $(1 - b_{i(43)}) g_{K(43)} = x_{51}$, $b_{i(43)} g_{L(43)} = x_{52}$, $(1 - b_{i(43)}) g_{L(43)} = x_{53}$, $p_{J(4)} = x_{54}$, $p_{K(4)} = x_{55}$, $p_{L(4)} = x_{56}$, $\sum g_{i(4)} = x_{57}$.

2. *Determinarea variabilelor modelului pentru schema formată din stadiul 1.*

Analizînd schema formată din stadiul *1*, se constată că există o singură variantă de analiză, respectiv $n(v) = 1\ (1) = 1(\text{opt})$.

Aplicînd ecuațiile (2.*r*)—(2.*w*), ținînd seamă de structura schemei, de notațiile variabilelor și de datele problemei, rezultă următoarele restricții:

$$x_{11} = x_{12} + x_{13} + x_{14} \quad \text{(E 1.1)}$$
$$x_1 + x_2 = 0{,}050121 x_{11} \quad \text{(E 1.2)}$$
$$x_3 + x_4 = 0{,}799583 x_{11} \quad \text{(E 1.3)}$$
$$x_5 + x_6 = 0{,}100176 x_{11} \quad \text{(E 1.4)}$$
$$x_7 + x_8 = 0{,}010037 x_{11} \quad \text{(E 1.5)}$$
$$x_9 + x_{10} = 0{,}040083 x_{11} \quad \text{(E 1.6)}$$
$$0{,}709509 x_{11} = x_{12} \quad \text{(E 1.7)}$$
$$x_{17} = 0 \quad \text{(E 1.8)}$$
$$x_{15} + x_{16} = x_{17} \quad \text{(E 1.9)}$$
$$x_{12} = 1000 \quad \text{(E 1.10)}$$
$$x_{13} = 20{,}0257 \quad \text{(E 1.11)}$$
$$x_1 = 0 \quad \text{(E 1.12)}$$
$$x_3 = 0 \quad \text{(E 1.13)}$$
$$x_5 = 0 \quad \text{(E 1.14)}$$
$$x_7 = 0 \quad \text{(E 1.15)}$$
$$x_9 = 0 \quad \text{(E 1.16)}$$
$$x_{15} = 0 \quad \text{(E 1.17)}$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații (E 1.1)—(1.17) (17 ecuații cu 17 necunoscute), prin metoda substituției, au rezultat valorile indicate în tabelul 1.

3. *Determinarea funcției obiectiv pentru schema formată din stadiul 1.*

Introducînd în ecuația (1) constantele, conform datelor problemei, și valorile calculate ale variabilelor, rezultă:

$$\begin{aligned} f_{1(1)}(S_1) = {} & v_{gE(12)} x_{2(1(1))} + v_{gI(12)} x_{4(1(1))} + v_{gJ(12)} x_{6(1(1))} + \\ & + v_{gK(12)} x_{8(1(1))} + v_{gL(12)} x_{10(1(1))} - v_{fH(01)} x_{12(1(1))} - \\ & - v_{fE(01)1} x_{13(1(1))} - v_{fE(01)2} x_{14(1(1))} - \\ & - v'_{\Sigma gi(1)} (x_{11(1(1))} + x_{17(1(1))}) = \\ = {} & 0 + 3{,}4 \cdot 1126{,}95 + 4 \cdot 141{,}19 + 2 \cdot 14{,}15 + 0{,}5 \cdot 56{,}49 - \\ & - 5 \cdot 1000 - 0 - 0{,}01 \cdot 389{,}40 - 0{,}5(1409{,}42 + 0) = \\ = {} & - 917{,}58 \text{ lei/h} \end{aligned}$$

4. *Determinarea variabilelor modelului pentru schema formată din stadiile 1 şi 2.*

Analizînd schema formată din stadiile *1* şi *2* rezultă două variante de analiză, şi anume: (1) fără recircularea fluxului de componenţi *E* şi *I* de la stadiul *2* la stadiul *1* şi (2) cu recircularea fluxului respectiv.

Prin urmare,

$$2(1) : b_{i(21)} = 0, \quad (1 - b_{i(21)}) = 1,$$

$$2(2) : b_{i(21)} = 1, \quad (1 - b_{i(21)}) = 0$$

Restricţiile modelului, în cele două variante de analiză, sînt:

$$x_{11} = x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{18} \quad \text{(E 2.1)}$$
$$x_1 + x_2 = 0{,}050121x_{11} \quad \text{(E 2.2)}$$
$$x_3 + x_4 = 0{,}799583x_{11} \quad \text{(E 2.3)}$$
$$x_5 + x_6 = 0{,}100176x_{11} \quad \text{(E 2.4)}$$
$$x_7 + x_8 = 0{,}010037x_{11} \quad \text{(E 2.5)}$$
$$x_9 + x_{10} = 0{,}040083x_{11} \quad \text{(E 2.6)}$$
$$0{,}709509x_{11} = x_{12} \quad \text{(E 2.7)}$$
$$x_{17} = x_{20} \quad \text{(E 2.8)}$$
$$x_{15} + x_{16} = x_{17} \quad \text{(E 2.9)}$$
$$x_{12} = 1000 \quad \text{(E 2.10)}$$
$$x_{13} = 20{,}0257 \quad \text{(E 2.11)}$$
$$x_{33} = x_1 + x_3 + x_{15} + x_5 + x_7 + x_9 \quad \text{(E 2.12)}$$
$$x_{18} + x_{19} = 0{,}983095x_1 \quad \text{(E 2.13)}$$
$$x_{20} + x_{21} = 0{,}002270x_3 + 0{,}002270x_{15} \quad \text{(E 2.14)}$$
$$x_{22} + x_{23} = 0{,}127872x_3 + 0{,}127872x_{15} \quad \text{(E 2.15)}$$
$$x_{24} + x_{25} = 0{,}971790x_5 \quad \text{(E 2.16)}$$
$$x_{26} + x_{27} = x_7 \quad \text{(E 2.17)}$$
$$x_{28} + x_{29} = x_9 \quad \text{(E 2.18)}$$
$$x_{30} = 0{,}016905x_1 \quad \text{(E 2.19)}$$
$$x_{31} = 0{,}869858x_3 + 0{,}869858x_{15} \quad \text{(E 2.20)}$$
$$x_{32} = 0{,}028210x_5 \quad \text{(E 2.21)}$$
$$x_2 = 0 \quad \text{(E 2.22)}$$
$$x_4 = 0 \quad \text{(E 2.23)}$$
$$x_6 = 0 \quad \text{(E 2.24)}$$
$$x_8 = 0 \quad \text{(E 2.25)}$$
$$x_{10} = 0 \quad \text{(E 2.26)}$$
$$x_{16} = 0 \quad \text{(E 2.27)}$$
$$x_{22} = 0 \quad \text{(E 2.28)}$$
$$x_{24} = 0 \quad \text{(E 2.29)}$$
$$x_{26} = 0 \quad \text{(E 2.30)}$$
$$x_{28} = 0 \quad \text{(E 2.31)}$$
$$x_{18} = 0 \quad \text{(E 2.32) (1)}$$
$$x_{20} = 0 \quad \text{(E 2.33) (1)}$$
$$x_{19} = 0 \quad \text{(E 2.32) (2)}$$
$$x_{21} = 0 \quad \text{(E 2.33) (2)}$$

Prin rezolvarea celor două sisteme de ecuaţii (E 2.1)—(E 2.33), corespunzătoare celor două variante de analiză, au rezultat valorile indicate în tabelul 1.

5. *Determinarea funcţiei obiectiv pentru schema formată din stadiile 1 şi 2.*

Conform ecuaţiei (1), rezultă:

$$f_{2(1)}(S_2) = v_{gE(12)}(x_{2(2(1))} - x_{2(1(\text{opt}))}) + v_{gI(12)}(x_{4(2(1))} - x_{4(1(opt))}) + v_{gJ(12)}(x_{6(2(1))} - x_{6(1(\text{opt}))}) + v_{gK(12)}(x_{8(2(1))} - x_{8(1(\text{opt}))}) + v_{gL(12)}(x_{10(2(1))} - x_{10(1(\text{opt}))}) - v'_{\Sigma gi(1)}(x_{11(2(1))} + x_{17(2(1))} - x_{11(1(\text{opt}))} - x_{17(1(\text{opt}))}) - v_{fH(01)}(x_{12(2(1)} - x_{12(1(\text{opt}))}) - v_{fE(01)1}(x_{13(2(1))} - x_{13(1(\text{opt}))}) - v_{fE(01)2}(x_{14(2(1))} - x_{14(1(\text{opt}))}) + v_{pE(2)}x_{30(2(1))} + v_{pI(2)}x_{31(2(1))} + v_{pJ(2)}x_{32(2(1))} + v_{gE(21)}x_{19(2(1))} + v_{gI(21)}x_{21(2(1))} + v_{gI(23)}x_{23(2(1))} + v_{gJ(23)}x_{25(2(1))} + v_{gK(23)}x_{27(2(1))} + v_{gL(32)}x_{29(2(1))} - v'_{\Sigma gi(2)}x_{33(2(1))} + f_{1(opt)}(S_1)$$

$$= 0(0 - 70{,}64) + 3{,}7(0 - 1126{,}95) + 4(0 - 141{,}19) + 2(0 - 14{,}15) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 0 - 1409{,}42 - 0) - 5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0{,}01(389{,}40 - 389{,}40) + 0.1{,}19 + 7{,}4.980{,}29 + 0.3{,}98 + 0.69{,}45 + 3{,}7.2{,}56 + 3{,}7.144{,}11 + 4.137{,}21 + 2.14{,}15 + 0{,}5.56{,}49 - 0{,}25.1409{,}42 - 917{,}58 = 2341{,}20 \text{ lei/h}$$

$$f_{2(2)}(S_2) = v_{gE(12)}(x_{2(2(2))} - x_{2(1(\text{opt}))}) + v_{gI(12)}(x_{4(2(2))} - x_{4(1(\text{opt}))}) + v_{gJ(12)}(x_{6(2(2))} - x_{6(1(\text{opt}))}) + v_{gK(12)}(x_{8(2(2))} - x_{8(1(\text{opt}))}) + v_{gL(12)}(x_{10(2(2))} - x_{10(1(\text{opt}))}) - v'_{\Sigma gi(1)}(x_{11(2(2))} + x_{17(2(2))} - x_{11(1(\text{opt}))} - x_{17(1(\text{opt}))}) - v_{fH(01)}(x_{12(2(2))} - x_{12(1(\text{opt}))}) - v_{fE(01)1}(x_{13(2(2))} - x_{13(1(\text{opt}))}) - v_{fE(01)2}(x_{14(2(2))} - x_{14(1(\text{opt})} + v_{pE(2)}x_{30(2(2))} + v_{pI(2)}x_{31(2(2))} + v_{pJ(2)} \cdot x_{32(2(2))} + v_{gE(21)}x_{19(2(2))} + v_{gI(21)}x_{21(2(2))} + v_{gI(23)} \cdot x_{23(2(2))} + v_{gJ(23)}x_{25(2(2))} + v_{gK(23)}x_{27(2(2))} + v_{gL(23)} \cdot x_{29(2(2))} - v'_{\Sigma gi(2)}x_{33(2(2))} - v'_{\Sigma gi(21)}(x_{18(2(2))} + x_{20(2(2))}) + f_{1(\text{opt})}(S_1)$$

$$= 0(0 - 70{,}64) + 3{,}7(0 - 1126{,}95) + 4(0 - 141{,}19) + 2(0 - 14{,}15) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 2{,}56 - 1409{,}42 - 0) - 5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0{,}01(319{,}95 - 389{,}40) + 0.1{,}19 + 7{,}4.982{,}52 + 0.3{,}98 + 0.0 + 3{,}7.0 + 3{,}7.144{,}43 + 4.137{,}21 + 2.14{,}15 + 0{,}5.56{,}49 - 0{,}25.1411{,}99 - 0{,}15(69{,}45 + 2{,}56) - 917{,}58 = 2337{,}42 \text{ lei/h}$$

Deoarece $f_{2(1)}(S_2) > f_{2(2)}(S_2)$, rezultă că $n(v) = 2(1) = 2$ (opt).

6. *Determinarea variabilelor modelului pentru schema formată din stadiile 1, 2 şi 3.*

Variantele de analiză sînt: (1) fără recircularea fluxului de componenţi *I* şi *J* de la stadiul *3* la stadiul *2* şi (2) cu recircularea fluxului respectiv.

Prin urmare,

$$3(1) : b_{i(32)} = 0, (1 - b_{i(32)}) = 1,$$
$$3(2) : b_{i(32)} = 1, (1 - b_{i(32)}) = 0$$

Restricţiile modelului, în cele două variante de analiză, sînt:

$$x_{11} = x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{18} \quad \text{(E 3.1)}$$
$$x_1 + x_2 = 0{,}050121x_{11} \quad \text{(E 3.2)}$$
$$x_3 + x_4 = 0{,}799583x_{11} \quad \text{(E 3.3)}$$
$$x_5 + x_6 = 0{,}100176x_{11} \quad \text{(E 3.4)}$$
$$x_7 + x_8 = 0{,}010037x_{11} \quad \text{(E 3.5)}$$
$$x_9 + x_{10} = 0{,}040083x_{11} \quad \text{(E 3.6)}$$
$$0{,}709509x_{11} = x_{12} \quad \text{(E 3.7)}$$

Tabelul 1

VALORILE VARIABILELOR x_1—x_{33}, ÎN FUNCȚIE DE VARIANTELE DE ANALIZĂ n (v).

	n(v)						
	1(1)	2(1)	2(2)	3(1)	3(2)	4(1)	4(2)
x_1	0	70,64	70,64	70,64	70,64	70,64	70,64
x_2	70,64	0	0	0	0	0	0
x_3	0	1126,95	1126,95	1126,95	1126,95	1126,95	1126,95
x_4	1126,95	0	0	0	0	0	0
x_5	0	141,19	141,19	141,19	141,19	141,19	141,19
x_6	141,19	0	0	0	0	0	0
x_7	0	14,15	14,15	14,15	14,15	14,15	14,15
x_8	14,15	0	0	0	0	0	0
x_9	0	56,49	56,49	56,49	56,49	56,49	56,49
x_{10}	56,49	0	0	0	0	0	0
x_{11}	1409,42	1409,42	1409,42	1409,42	1409,42	1409,42	1409,42
x_{12}	1000,00	1000,00	1000,00	1000,0	1000,00	1000,00	1000,00
x_{13}	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03	20,03
x_{14}	389,40	389,40	319,95	389,40	389,40	389,40	389,40
x_{15}	0	0	2,56	0	0	0	0
x_{16}	0	0	0	0	0	0	0
x_{17}	0	0	2,56	0	0	0	0
x_{18}	—	0	69,45	0	0	0	0
x_{19}	—	69,45	0	69,45	69,45	69,45	69,45
x_{20}	—	0	2,56	0	0	0	0
x_{21}	—	2,56	0	2,56	2,93	2,93	2,93
x_{22}	—	0	0	144,11	165,19	165,19	165,19
x_{23}	—	144,11	144,43	0	0	0	0
x_{24}	—	0	0	137,21	151,29	151,29	151,29
x_{25}	—	137,21	137,21	0	0	0	0
x_{26}	—	0	0	14,15	14,15	14,15	14,15
x_{27}	—	14,15	14,15	0	0	0	0
x_{28}	—	0	0	56,49	56,49	56,49	56,49
x_{29}	—	56,49	56,49	0	0	0	0
x_{30}	—	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
x_{31}	—	980,29	982,52	980,29	1123,74	1123,74	1123,74
x_{32}	—	3,98	3,98	3,98	4,39	4,39	4,39
x_{33}	—	1409,42	1411,99	1409,42	1588,84	1588,84	1588,84
x_{34}	—	—	—	0	164,92	164,92	164,92
x_{35}	—	—	—	143,87	0	0	0
x_{36}	—	—	—	0	14,49	14,49	17,92
x_{37}	—	—	—	13,14	0	0	0
x_{38}	—	—	—	0	0	29,20	36,12
x_{39}	—	—	—	26,48	29,20	0	0
x_{40}	—	—	—	0	0	13,79	42,44
x_{41}	—	—	—	13,79	13,79	0	0
x_{42}	—	—	—	0	0	56,49	63,84
x_{43}	—	—	—	56,49	56,49	0	0
x_{44}	—	—	—	0,24	0,27	0,27	0,27
x_{45}	—	—	—	97,58	107,60	107,60	133,10
x_{46}	—	—	—	0,36	0,36	0,36	1,10
x_{47}	—	—	—	351,95	387,12	387,12	459,72
x_{48}	—	—	—	—	—	0	35,85
x_{49}	—	—	—	—	—	28,98	0
x_{50}	—	—	—	—	—	0	29,39
x_{51}	—	—	—	—	—	9,55	0
x_{52}	—	—	—	—	—	0	7,35
x_{53}	—	—	—	—	—	6,50	0
x_{54}	—	—	—	—	—	0,22	0,27
x_{55}	—	—	—	—	—	4,24	13,04
x_{56}	—	—	—	—	—	49,99	56,49
x_{57}	—	—	—	—	—	99,48	142,40

$x_{17} = x_{20}$ (E 3.8)

$x_{15} + x_{16} = x_{17}$ (E 3.9)

$x_{12} = 1000$ (E 3.10)

$x_{13} = 20{,}0257$ (E 3.11)

$x_{33} = x_1 + x_3 + x_{15} + x_{34} + x_5 + x_{36} + x_7 + x_9$ (E 3.12)

$x_{18} + x_{19} = 0{,}983095x_1$ (E 3.13)

$x_{20} + x_{21} = 0{,}002270x_3 + 0{,}002270x_{15} + 0{,}002270x_{34}$ (E 3.14)

$x_{22} + x_{23} = 0{,}127872x_3 + 0{,}127872x_{15} + 0{,}127872x_{34}$ (E 3.15)

$x_{24} + x_{25} = 0{,}971790x_5 + 0{,}971790x_{36}$ (E 3.16)

$x_{26} + x_{27} = x_7$ (E 3.17)

$x_{28} + x_{29} = x_9$ (E 3.18)

$x_{30} = 0{,}016905x_1$ (E 3.19)

$x_{31} = 0{,}869858x_3 + 0{,}869858x_{15} + 0{,}869858x_{34}$ (E 3.20)

$x_{32} = 0{,}028210x_5 + 0{,}028210x_{36}$ (E 3.21)

$x_{47} = x_{22} + x_{24} + x_{26} + x_{28}$ (E 3.22)

$x_{34} + x_{35} = 0{,}998336x_{22}$ (E 3.23)

$x_{36} + x_{37} = 0{,}095785x_{24}$ (E 3.24)

$x_{38} + x_{39} = 0{,}193008x_{24}$ (E 3.25)

$x_{40} + x_{41} = 0{,}974684x_{26}$ (E 3.26)

$x_{42} + x_{43} = x_{28}$ (E 3.27)

$x_{44} = 0{,}001664x_{22}$ (E 3.28)

$x_{45} = 0{,}711207x_{24}$ (E 3.29)

$x_{46} = 0{,}025316x_{26}$ (E 3.30)

$x_2 = 0$ (E 3.31)

$x_4 = 0$ (E 3.32)

$x_6 = 0$ (E 3.33)

$x_8 = 0$ (E 3.34)

$x_{10} = 0$ (E 3.35)

$x_{16} = 0$ (E 3.36)

$x_{18} = 0$ (E 3.37)

$x_{20} = 0$ (E 3.38)

$x_{23} = 0$ (E 3.39)

$x_{25} = 0$ (E 3.40)

$x_{27} = 0$ (E 3.41)

$x_{29} = 0$ (E 3.42)

$x_{38} = 0$ (E 3.43)

$x_{40} = 0$ (E 3.44)

$x_{42} = 0$ (E 3.45)

$x_{34} = 0$ (E 3.46) (1)

$x_{36} = 0$ (E 3.47) (1)

$x_{35} = 0$ (E 3.46) (2)

$x_{37} = 0$ (E 3.47) (2)

Soluțiile celor două sisteme de ecuații (E 3.1)—(E 3.47) sînt indicate în tabelul 1.

7. *Determinarea funcției obiectiv pentru schema formată din stadiile 1, 2 și 3.*

Procedînd în mod similar ca la pct. 5, rezultă:

$f_{3(1)}(S_3) = 0(1{,}19 - 1{,}19) + 7{,}4(980{,}29 - 980{,}29) + 0(3{,}98 - 3{,}98) + 0(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 0(69{,}45 - 69{,}45) + 3{,}7(2{,}56 - 2{,}56) + 3{,}7(0 - 144{,}11) + 4(0 - 137{,}21) + 2(0 - 14{,}15) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 0 - 1409{,}42 - 0) - 0{,}25(1409{,}42 - 1409{,}42) - 5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0{,}01(389{,}40 - 389{,}40) - 0{,}15(0 + 0 - 0 - 0) + 0.0{,}24 + 8.97{,}58 + 0.0{,}36 + 3{,}7.143{,}87 + 4.13{,}14 + 4.26{,}48 + 2.13{,}79 + 0{,}5.56{,}49 - 0{,}3.351{,}95 + 2341{,}20 = 2624{,}34$ lei/h

$f_{3(2)}(S_3) = 0(1{,}19 - 1{,}19) + 7{,}4(1123{,}74 - 980{,}29) + 0(4{,}39 - 3{,}98) + 0(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 0(69{,}45 - 69{,}45) + 3{,}7(2{,}93 - 2{,}56) + 3{,}7(0 - 144{,}11) + 4(0 - 137{,}21) + 2(0 - 14{,}15) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 0 - 1409{,}42 - 0) - 0{,}25(1588{,}84 - 1409{,}42) - 0{,}5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0{,}01(389{,}40 - 389{,}40) - 0{,}15(0 + 0 - 0 - 0) + 0.0{,}27 + 8.107{,}60 + 0.0{,}36 + 3{,}7.0 + 4.0 + 4.29{,}20 + 2.13{,}79 + 0{,}5.56{,}49 + 0{,}3.387{,}12 - 0(164{,}92 + 14{,}49) + 2341{,}20 = 3138{,}02$ lei/h

Deoarece $f_{3(2)}(S_3) > f_{3(1)}(S_3)$, rezultă că $n(v) = 3(2) = 3$ (opt)

8. *Determinarea variabilelor modelului pentru schema formată din stadiile 1, 2, 3 și 4.*

Variantele de analiză sînt: (1) fără recircularea fluxului de componenți J,K și L de la stadiul *4* la stadiul *3* și (2) cu recircularea fluxului respectiv.

Prin urmare:

$$4(1) : b_{i(43)} = 0, (1 - b_{i(43)}) = 1,$$
$$4(2) : b_{i(43)} = 1, (1 - b_{i(43)}) = 0$$

Restricțiile modelului, în cele două variante de analiză, sînt:

$x_{11} = x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{18}$ (E 4.1)

$x_1 + x_2 = 0{,}050121x_{11}$ (E 4.2)

$x_3 + x_4 = 0{,}799583x_{11}$ (E 4.3)

$x_5 + x_6 = 0{,}100176x_{11}$ (E 4.4)

$x_7 + x_8 = 0{,}010037x_{11}$ (E 4.5)

$x_9 + x_{10} = 0{,}040083x_{11}$ (E 4.6)

$0{,}709509x_{11} = x_{12}$ (E 4.7)

$x_{17} = x_{20}$ (E 4.8)

$x_{15} + x_{16} = x_{17}$ (E 4.9)

$x_{12} = 1000$ (E 4.10)

$x_{13} = 20{,}03$ (E 4.11)

$x_{33} = x_1 + x_3 + x_{15} + x_{34} + x_5 + x_{36} + x_7 + x_9$ (E 4.12)

$x_{18} = x_{19} = 0{,}983095x_1$ (E 4.13)

$x_{20} + x_{21} = 0{,}002270x_3 + 0{,}002270x_{15} + 0{,}002270x_{34}$ (E 4.14)

$x_{22} + x_{23} = 0{,}127872x_3 + 0{,}127872x_{15} + 0{,}127872x_{34}$ (E 4.15)

$x_{24} + x_{25} = 0{,}971790x_5 + 0{,}971790x_{36}$ (E 4.16)

$x_{26} + x_{27} = x_7$ (E 4.17)

$x_{28} + x_{29} = x_9$ (E 4.18)

$x_{30} = 0{,}016905x_1$ (E 4.19)

$x_{31} = 0{,}869858x_3 + 0{,}869858x_{15} + 0{,}869858x_{34}$ (E 4.20)

$x_{32} = 0{,}028210x_5 + 0{,}028210x_{36}$ (E 4.21)

$x_{47} = x_{22} + x_{24} + x_{48} + x_{26} + x_{50} + x_{28} + x_{52}$ (E 4.22)

$x_{34} + x_{35} = 0{,}998336x_{22}$ (E 4.23)

$x_{36} + x_{37} = 0{,}095785x_{24} + 0{,}095785x_{48}$ (E 4.24)

$x_{38} + x_{39} = 0{,}193008x_{24} + 0{,}193008x_{48}$ (E 4.25)

$x_{40} + x_{41} = 0{,}974684x_{26} + 0{,}974684x_{50}$ (E 4.26)

$x_{42} + x_{43} = x_{28} + x_{52}$ (E 4.27)

$x_{44} = 0{,}001664x_{22}$ (E 4.28)

$x_{45} = 0{,}711207x_{24} + 0{,}711207x_{48}$ (E 4.29)

$$x_{46} = 0{,}025316x_{26} + 0{,}025316x_{50} \quad \text{(E 4.30)}$$
$$x_{57} = x_{38} + x_{40} + x_{42} \quad \text{(E 4.31)}$$
$$x_{48} + x_{49} = 0{,}992556x_{38} \quad \text{(E 4.32)}$$
$$x_{50} + x_{51} = 0{,}692641x_{40} \quad \text{(E 4.33)}$$
$$x_{52} + x_{53} = 0{,}115108x_{42} \quad \text{(E 4.34)}$$
$$x_{54} = 0{,}007444x_{39} \quad \text{(E 4.35)}$$
$$x_{55} = 0{,}307359x_{40} \quad \text{(E 4.36)}$$
$$x_{56} = 0{,}884892x_{42} \quad \text{(E 4.37)}$$
$$x_2 = 0 \quad \text{(E 4.38)}$$
$$x_4 = 0 \quad \text{(E 4.39)}$$
$$x_6 = 0 \quad \text{(E 4.40)}$$
$$x_8 = 0 \quad \text{(E 4.41)}$$
$$x_{10} = 0 \quad \text{(E 4.42)}$$
$$x_{16} = 0 \quad \text{(E 4.43)}$$
$$x_{18} = 0 \quad \text{(E 4.44)}$$
$$x_{20} = 0 \quad \text{(E 4.45)}$$
$$x_{23} = 0 \quad \text{(E 4.46)}$$
$$x_{25} = 0 \quad \text{(E 4.47)}$$
$$x_{27} = 0 \quad \text{(E 4.48)}$$
$$x_{29} = 0 \quad \text{(E 4.49)}$$
$$x_{35} = 0 \quad \text{(E 4.50)}$$
$$x_{37} = 0 \quad \text{(E 4.51)}$$
$$x_{39} = 0 \quad \text{(E 4.52)}$$
$$x_{41} = 0 \quad \text{(E 4.53)}$$
$$x_{43} = 0 \quad \text{(E 4.54)}$$
$$x_{46} = 0 \quad \text{(E 4.55) (1)}$$
$$x_{50} = 0 \quad \text{(E 4.56) (1)}$$
$$x_{52} = 0 \quad \text{(E 4.57) (1)}$$
$$x_{49} = 0 \quad \text{(E 4.55) (2)}$$
$$x_{51} = 0 \quad \text{(E 4.56) (2)}$$
$$x_{53} = 0 \quad \text{(E 4.57) (2)}$$

Soluţiile celor două sisteme de ecuaţii (E 4.1) — (E 4.57) sînt indicate în tabelul 1.

9. *Determinarea funcţiei obiectiv pentru schema formată din stadiile 1, 2, 3 şi 4.*

$$f_{4(1)}(S_4) = 0(1{,}19 - 1{,}19) + 7{,}4(1123{,}74 - 1123{,}74) + 0(4{,}39 - 4{,}39) + 0(0{,}27 - 0{,}27) + 8(107{,}60 - 107{,}60) + 0(0{,}36 - 0{,}36) + 0(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 0(69{,}45 - 69{,}45) + 3{,}7(2{,}93 - 2{,}93) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 4(0 - 29{,}20) + 2(0 - 13{,}79) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 0 - 1409{,}42 - 0) - 0{,}25(1588{,}84 - 1588{,}84) - 0{,}3(387{,}12 - 387{,}12) - 5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0{,}01(389{,}40 - 389{,}40) - 0{,}15(0 + 0 - 0 - 0) - 0(164{,}92 + 14{,}49 - 164{,}92 - 14{,}49) + 0.0{,}22 + 2{,}4.4{,}24 + 0{,}6.49{,}99 + 4.28{,}98 + 2.9{,}55 + 0{,}5.6{,}50 - 0{,}4.99{,}48 + 3138{,}02 = 3104{,}06 \text{ lei/h}$$

$$f_{4(2)}(S_4) = 0(1{,}19 - 1{,}19) + 7{,}4(1123{,}74 - 1123{,}74) + 0(4{,}39 - 4{,}39) + 0(0{,}27 - 0{,}27) + 8(133{,}10 - 107{,}60) + 0(1{,}10 - 0{,}36) + 0(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 0(69{,}45 - 69{,}45) + 3{,}7(2{,}93 - 2{,}93) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 2(0 - 0) + 0{,}5(0 - 0) + 3{,}7(0 - 0) + 4(0 - 0) + 4(0 - 29{,}20) + 2(0 - 13{,}79) + 0{,}5(0 - 56{,}49) - 0{,}5(1409{,}42 + 0 - 1409{,}42 - 0) - 0{,}25(1588{,}84 - 1588{,}84) - 0{,}3(459{,}72 - 387{,}12) - 5(1000{,}00 - 1000{,}00) - 0(20{,}03 - 20{,}03) - 0,01(389{,}40 - 389{,}40) - 0{,}15(0 + 0 - 0 - 0) - 0(164{,}92 + 17{,}92 - 164{,}92 - 14{,}49) + 0.0{,}27 + 2{,}4.13{,}04 + 0{,}6.56{,}49 + 4.0 + 2.0 + 0{,}5.0 - 0{,}4.142{,}40 - 0{,}3(35{,}85 + 29{,}39 + 7{,}35) + 3138{,}02 = 3134{,}06 \text{ lei/h}$$

Deoarece $f_{4(2)}(S_4) > f_{4(1)}(S_4)$, rezultă că $n(v) = 4(2) = 4(\text{opt})$.

10. *Determinarea numărului optim de stadii ale schemei*

Comparînd valorile calculate ale funcţiei obiectiv $f_n(S_n)$, rezultă că valoarea maximă a acesteia ($f_{3(2)}(S_3) = 3138{,}02$) corespunde schemei formate din 3 stadii, şi anume din stadiile *1*, *2* şi *3*.

Soluţia sistemului de ecuaţii (*E* 3.1) — (*E* 3.47 (2)) reprezintă bilanţul optim de materiale al schemei.

Observaţie: Rezultatele obţinute cu ajutorul ecuaţiei (1) pot fi verificate calculînd beneficiul global corespunzător schemei respective, ca o diferenţă între valoarea produselor finite şi intermediare care rezultă din stadii şi suma formată din cheltuielile de exploatare în stadii, cheltuielile suplimentare şi costul materiilor prime proaspete care alimentează stadiile.

Procedînd în acest mod, se obţine, de exemplu, pentru schema formată din stadiile 1, 2, 3, şi 4, în varianta (2):

$$f_{4(2)} = v_{pE(2)}\, x_{30(4(2))} + v_{pI(2)}\, x_{31(4(2))} + v_{pJ(2)}\, x_{32(4(2))} + v_{pI(3)} \cdot x_{44(4(2))} + v_{pJ(3)}\, x_{45(4(2))} + v_{pK(3)}\, x_{46(4(2))} + v_{pJ(4)} \cdot x_{54(4(2))} + v_{pK(4)}\, x_{55(4(2))} + v_{pL(4)}\, x_{56(4(2))} + v_{gE(21)} \cdot x_{19(4(2))} + v_{gI(21)}\, x_{21(4(2))} - v'_{\Sigma gi(1)}\, x_{11((4(2))} + x_{17(4(2))} - v'_{\Sigma gi(2)}\, x_{33(4(2))} - v'_{\Sigma gi(3)}\, x_{47(4(2))} - v'_{\Sigma gi(4)}\, x_{57(4(2))} - v_{fH(01)}\, x_{12(4(2))} - v_{fE(01)1}\, x_{13(4(2))} - v_{fE(01)2}\, x_{14(4(2))} - v'_{\Sigma gi(43)}\, (x_{48(4(2)} + x_{50(4(2))} + x_{52(4(2))}) =$$

$$= 0.1{,}19 + 7{,}4.1123{,}74 + 0.4{,}39 + 0.0{,}27 + 8.133{,}10 + 0.1{,}10 + 0.0{,}27 + 2{,}4.13{,}04 + 0{,}6.56{,}49 + 0.69{,}45 + 3{,}7.2{,}93 - 0{,}5(1409{,}42 + 0) - 0{,}25.1588{,}84 - 0{,}3{,}459{,}72 - 0{,}4.142{,}40 - 5.1000{,}00 - 0.20{,}03 - 0{,}01.389{,}40 - 0{,}3(35{,}85 + 29{,}39 + 7{,}35) = 3134{,}06 \text{ lei/h}$$

Concluzii

Modelul matematic prezentat în prima parte a lucrării poate fi utilizat la determinarea numărului optim de stadii ale unei scheme tehnologice complexe, atunci cînd sînt cunoscute performanţele staţionare ale stadiilor şi numărul maxim posibil de stadii ale schemei. El prezintă avantajul că valorile variabilelor funcţiei obiectiv pot fi determinate prin rezolvarea consecutivă a unor sisteme de n ecuaţii cu n necunoscute.

Bibliografie

12. Craiu, C. şi Badea, L. Rev. Chim., 26, 1975, p. 45.

▼ ▼ ▼

VALERIU V. JINESCU
MARILENA BEER

Calculul învelişurilor şi corpurilor sferice la funcţionarea în condiţii de fluaj

D.C. 66.02

Adequate calculus relations for the state of unitary stress and strain in spherical covers and bodies strained under creep conditions are examined and deduced in the paper. The effects of the unitary stress concentrators in spherical covers are analysed. By applying the calculus relations to some concrete cases it has been found that strained under creep conditions at $P_i = 100 \frac{MN}{m^2}$, the spherical body with $D_i = 2m$ is about 4.28 times lighter than the cylindrical body whose length is equal to the diameter.

În general în industrie, iar în industria chimică şi petrochimică în mod special, pînă nu demult forma preponderentă a maşinilor şi utilajelor sau a părţilor principale ale acestora era cilindrică. În ultimele decenii, ca urmare a dezvoltării tehnologiilor de fabricaţie, a început să fie tot mai utilizată forma sferică. În aceleaşi condiţii de solicitare (presiune interioară, temperatură) şi la acelaşi volum interior, consumul de metal pentru un înveliş sferic este egal cu 60% din consumul de metal necesar pentru învelişul cilindric cu lungimea egală cu diametrul (arie minimă a suprafeţei) [1]. Execuţia învelişului sferic este, însă, mai dificilă şi mai scumpă decît a învelişului cilindric.

Pînă de curînd forma sferică era utilizată îndeosebi pentru rezervoare de depozitare a gazelor sau a gazelor lichefiate (propan, butan, etc.) sub presiune. Uneori, învelişurile sferice se întîlnesc şi ca utilaje tehnologice (de exemplu ca recipiente sferice rotative), sau ca părţi ale unor asemenea utilaje (capace de recipient). Datorită avantajelor economice certe pe care le reprezintă forma sferică, astăzi se construiesc recipiente sferice sub presiune prevăzute cu dispozitive de amestecare (fig. 1) [2].

Există, de asemenea, încercări, deocamdată în stadiul de instalaţie-pilot, de utilizare a corpurilor sferice cu perete gros ca reactoare pentru sinteza amoniacului [3].

Perspectiva utilizării formei sferice pentru maşini şi utilaje pune problema calculului învelişurilor şi al corpurilor sferice cu perete gros. Calculul acestora în condiţiile solicitării la temperaturi inferioare temperaturii de fluaj şi în condiţiile regimului de funcţionare staţionar este actualmente în mare parte rezolvat [4, 5].

În continuare se pune problema calculului învelişurilor şi corpurilor sferice:

— în regim staţionar, dar în condiţii de fluaj;
— în cursul regimului tranzitoriu de la un regim staţionar la altul;
— în regim nestaţionar (de presiune şi/sau de temperatură).

În fiecare caz în parte se impun următoarele:

— calculul în zonele neinfluenţate de concentratorii de eforturi unitare;
— calculul în zonele de concentrare a eforturilor unitare (orificii, rezemare);
— calculul rezemării;
— verificarea tuturor componentelor construcţiei la solicitările datorate sarcinilor permanente, nepermanente şi accidentale (sarcini seismice şi eoliene, zăpadă).

În cele ce urmează se deduc relaţiile necesare calculului învelişurilor şi corpurilor sferice în cazul solicitării în regim staţionar în condiţii de fluaj.

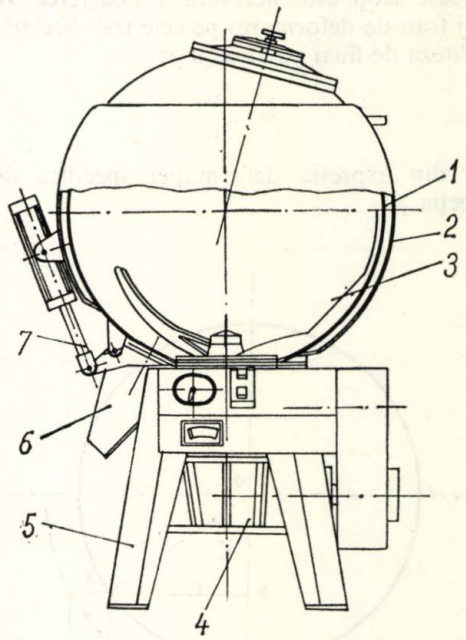


Fig. 1. Reactor sferic cu dispozitiv de amestecare: *1* — corpul; *2* — mantaua de încălzire; *3* — amestecător de formă specială; *4* — motor de antrenare; *5* — sistem de rezemare; *6* — racord de golire; *7* — dispozitiv pneumatic pentru acţionarea clapetei de golire

1. Înveliș sferic solicitat la presiune interioară în condiții de fluaj

Eforturile unitare pe direcția j într-un punct oarecare al învelișului sferic rezultă, în general, din relația:

$$\sigma_j = \alpha_k \cdot \sigma_j^{(m)} \tag{1}$$

în care α_k este coeficientul de concentrare al eforturilor unitare;

$\sigma_j^{(m)}$ — efortul unitar membrană (efort unitar în zonele neinfluențate de concentratori) pe direcția j.

1.1. *Înveliș sferic, în zonele neinfluențate de concentratori*

Starea de eforturi unitare la un înveliș sferic ($\delta \ll R_s$) supus presiunii interioare, p_i, în coordonate sferice (r, θ, φ) rezultă din:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &\approx 0 \\ \sigma_\theta = \sigma_\varphi &= \frac{p_i \cdot R_s}{2\delta} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Intensitatea eforturilor unitare [6],

$$\sigma_{in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_\varphi)^2 + (\sigma_\varphi - \sigma_r)^2 + 6(\tau_{r\theta}^2 + \tau_{\theta\varphi}^2 + \tau_{\varphi r}^2)} \tag{3}$$

în cazul învelișului sferic,

$$\sigma_{in} = \sigma_\theta$$

este egală cu efortul unitar echivalent.

La $T > T_{fl}$ datorită deformării lente în timp, sub sarcină constantă, la un moment dat deformația totală poate atinge valoarea corespunzătoare ruperii. Prin urmare este util să poată fi calculate:

— durata pînă la rupere într-un caz dat;

— deformația radială după un anumit timp de funcționare în condiții cunoscute.

În acest scop este necesară cunoașterea vitezelor de fluaj (sau de deformare) pe cele trei direcții principale. Viteza de fluaj pe direcția j:

$$\dot{\varepsilon}_j = \frac{d\varepsilon_j}{dt} \tag{4}$$

rezultă din expresia deformației specifice de fluaj pe direcția j.

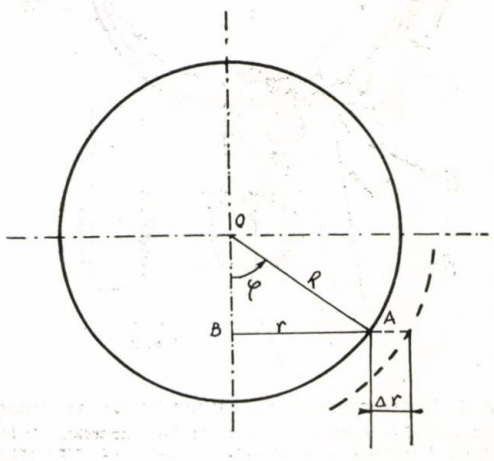


Fig. 2. Secțiune diametrală printr-un corp sferic.

Deformațiile specifice în baza teoriei deformațiilor elastoplastice mici, aplicabile la problemele de fluaj, rezultă din:

$$\varepsilon_j = \frac{3\varepsilon_{in}}{2\sigma_{in}} (\sigma_j - \sigma_m) + \varepsilon_m \qquad j = 1, 2, 3 \tag{5}$$

în care:

$$\varepsilon_{in} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\varepsilon_r - \varepsilon_\theta)^2 + (\varepsilon_\theta - \varepsilon_\varphi)^2 + (\varepsilon_\varphi - \varepsilon_r)^2 + \frac{3}{2}(\gamma_{r\theta}^2 + \gamma_{\theta\varphi}^2 + \gamma_{\varphi r}^2)} \tag{5.1}$$

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_\varphi)$$

$$\varepsilon_m = \frac{1}{3}(\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_\varphi)$$

La $T > T_{fl}$, între intensitatea eforturilor unitare și intensitatea deformațiilor de fluaj există aceeași relație ca la solicitarea de întindere uniaxială:

$$\varepsilon_{in} = \sigma_{in}^m \cdot \Omega(t) \tag{6}$$

în care:

$$\Omega(t) = \int_0^t B(t)\, dt$$

Constantele de material $B(t)$ și m rezultă din experimente de fluaj uniaxial, corelate prin relația Norton-Bailey-Kacianov:

$$\dot{\varepsilon} = B(t) \cdot \sigma^m \tag{7}$$

Din relațiile (3), (5) și (6) rezultă deformațiile specifice în funcție de timp, determinate de fluaj:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_r &= -\Omega(t) \cdot \sigma_{in}^m + \varepsilon_m \\ \varepsilon_\theta &= \frac{1}{2}\Omega(t) \cdot \sigma_{in}^m + \varepsilon_m \\ \varepsilon_\varphi &= \varepsilon_\theta \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Vitezele de fluaj pe cele trei direcții principale se obțin din relațiile (4), (6) și (8):

$$\left.\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_r &= -B(t) \cdot \sigma_{in}^m \\ \dot{\varepsilon}_\theta = \dot{\varepsilon}_\varphi &= \frac{1}{2} \cdot B(t) \cdot \sigma_{in}^m \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

în care $\dot{\varepsilon}_m = 0$, deoarece, conform teoriei deformațiilor elastoplastice mici,

$$\varepsilon_m = \frac{1 - 2\mu}{E} \cdot \sigma_m + \theta \tag{10}$$

unde θ reprezintă deformația datorită temperaturii, determinată de încălzirea de la temperatura inițială T_0 pînă la temperatura finală T, în condiții de exploatare.

Deformația radială, în planul cercului paralel Δr, după un anumit timp de funcționare:

$$\Delta r = r \cdot \varepsilon_\theta \tag{11}$$

în care (fig. 2):

$$r = R \cdot \sin \varphi$$

$$\varepsilon_\theta = \varepsilon_\theta^{(el)} + \varepsilon_\theta^{(fl)}$$

$$\varepsilon_\theta^{(el)} = \frac{1}{E} [\sigma_\theta - \mu(\sigma_r + \sigma_e)]$$

iar $\varepsilon_\theta^{(fl)}$ rezultă din relația (8).

Deoarece la temperaturi înalte la care se dezvoltă deformații plastice, $\mu \approx 0{,}5$, din cele ce preced se obține:

$$\Delta r = \left\{ \frac{\sigma_\theta}{2E} \left[1 + E \cdot \Omega(t) \cdot \sigma_\theta^{m-1} \right] + \varepsilon_m \right\} \cdot R \cdot \sin \varphi \qquad (12)$$

1.2. *Efectul concentratorilor de eforturi unitare*

Orificiile, ca și zonele de rezemare a învelișului (rezemare continuă sau discontinuă, ecuatorială sau subecuatorială), determină apariția unor eforturi unitare încovoietoare locale, suplimentare. Factorul de concentrare al eforturilor unitare, în condițiile solicitării statice, la presiune interioară, are expresia:

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{ech}^{(e)}(p,\ T_{fl})}{\sigma_{ech}(p)} \qquad (13)$$

în care $\sigma_{ech}^{(e)}(p, T)$ este efortul unitar echivalent în condițiile solicitării la fluaj ($T > T_{fl}$), în zona concentratorului de eforturi unitare; $\sigma_{ech}(p)$ — efortul unitar echivalent în zonele neinfluențate de concentratorul de eforturi unitare.

Experimentele efectuate cu un segment sferic din tablă de aluminiu (fig. 3) prevăzut cu două orificii au arătat efectul concentratorilor în condiții de fluaj [7]. Segmentul sferic cu raza $R = 0{,}4$ m și grosimea $\delta = 0{,}95$ mm a fost prevăzut cu două orificii cu

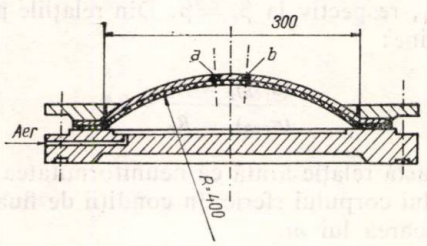


Fig. 3. Dispozitiv experimental pentru studiul efectului concentratorilor de eforturi unitare în condiții de fluaj.

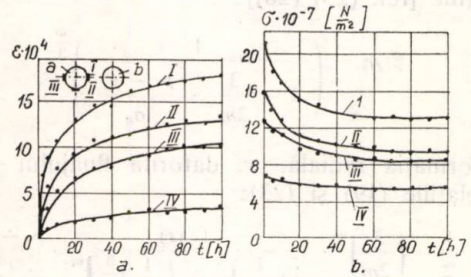


Fig. 4. Variația în timp:

a) a deformațiilor specifice; *b)* a eforturilor unitare în punctele I, II, III, IV; punctul IV, se află în afara zonei de concentrare a eforturilor unitare.

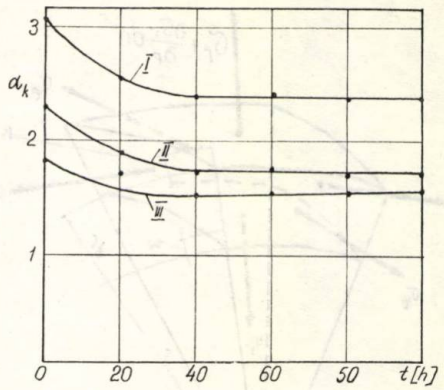


Fig. 5. Variația coeficientului de concentrare al eforturilor unitare în timp.

$\varnothing = 10$ mm, cu centrele situate la o distanță de 20 mm. S-a lucrat la presiunea interioară $p_i = 3 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ și la temperatura $T = 200°C$. S-a constatat că, în timp, în zona concentratorului deformațiile specifice cresc, iar eforturile unitare scad (fig. 4.). Influența reciprocă a celor două orificii, la solicitarea în condițiile fluajului primar, se păstrează și după stabilizarea procesului de fluaj. În urma prelucrării datelor experimentale din [7] rezultă că α_k (fig. 5) scade în timp.

La solicitarea în condiții de fluaj are loc o atenuare a efectului de concentrare a eforturilor unitare. Starea de eforturi unitare pentru învelișul sferic, în condițiile fluajului, este mai puțin accentuată decît în condițiile solicitării elastice la $T < T_{fl}$. Starea de eforturi unitare în zona concentratorilor la învelișul solicitat în condiții de fluaj este mai apropiată de starea fără momente decît la învelișul solicitat elastic (la $T < T_{fl}$).

2. Corp sferic cu perete gros solicitat în condiții de fluaj

2.1. *Starea de eforturi unitare și de deformare*

Se consideră corpul sferic cu perete gros solicitat la $T > T_{fl}$ și la presiune interioară, p_i, și la presiune exterioară, p_e. Starea de eforturi unitare în condiții de fluaj rezultă prin rezolvarea sistemului format din următoarele ecuații, scrise pentru starea plastică:

— ecuația de echilibru al unui element de volum (fig. 6):

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{2}{r}(\sigma_r - \sigma_\theta) = 0 \qquad (14)$$

— ecuația de incompresibilitate a materialului corpului sferic:

$$\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_\varphi = 0 \qquad (15)$$

— ecuațiile geometrice sau cinematice (corelează deformațiile specifice cu deplasarea w):

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{dw}{dr} \\ \varepsilon_\theta = \varepsilon_\varphi &= \frac{w}{r} \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

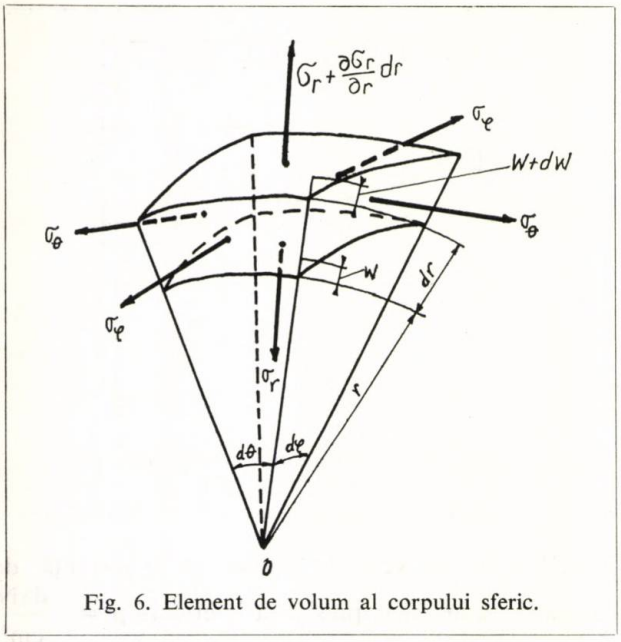


Fig. 6. Element de volum al corpului sferic.

— ecuația de stare reologică, pentru $T > T_{fl}$:

$$\varepsilon_{in} = \Omega(t) \cdot \sigma_{in}^{m} \tag{17}$$

și prin considerarea condițiilor la limită:

$$\left.\begin{aligned} r = R_i;\quad \sigma_r = -p_i \\ r = R_e;\quad \sigma_r = -p_e \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Din ecuațiile (15) și (16) în urma integrării se obține:

$$w = \frac{C}{r^2} \tag{19}$$

în care C este o constantă de integrare.

Prin înlocuirea lui w în expresiile (16) și ținînd seamă că r, θ, φ sînt direcții principale, din (5. 1) rezultă:

$$\varepsilon_{in} = \frac{2C}{r^3} \tag{20}$$

Din ecuațiile (5), (17) și (20) se obține:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_\theta - \sigma_m &= \frac{1}{3}\left[\frac{2 \cdot C}{r^3 \cdot \Omega(t)}\right]^{\frac{1}{m}} \\ \sigma_r - \sigma_m &= -\frac{2}{3}\left[\frac{2 \cdot C}{r^3 \cdot \Omega(t)}\right]^{\frac{1}{m}} \\ \sigma_\varphi - \sigma_m &= \frac{1}{3}\left[\frac{2 \cdot C}{r^3 \cdot \Omega(t)}\right]^{\frac{1}{m}} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

în care s-a ținut seamă de faptul că în condiții de fluaj

$$\varepsilon_m = \frac{1}{3}(\varepsilon_\theta + \varepsilon_\varphi + \varepsilon_r) = 0$$

În ecuația (14) se introduce $\sigma_r - \sigma_\theta$ calculat din primele două ecuații (21) și se obține:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial_r} - \left[\frac{2 \cdot C}{\Omega(t)}\right]^{\frac{1}{m}} \cdot \frac{2}{r^{\frac{3}{m}+1}} = 0 \tag{22}$$

În urma integrării în ecuația (22), cu condițiile la limită (18), se obține constanta de integrare:

$$C = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2m}\right)^{m} \cdot \frac{\Omega(t)}{\left[\left(\frac{1}{R_i}\right)^{\frac{3}{m}} - \left(\frac{1}{R_e}\right)^{\frac{3}{m}}\right]^{m}} \cdot (p_i - p_e) \tag{23}$$

și apoi din ecuațiile (21) rezultă starea de eforturi unitare:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -\frac{\beta_r^{\frac{3}{m}} - 1}{\beta^{\frac{3}{m}} - 1} \cdot p_i - \frac{\beta^{\frac{3}{m}} - \beta_r^{\frac{3}{m}}}{\beta^{\frac{3}{m}} - 1} \cdot p_e \\ \sigma_\theta &= \frac{\left(\frac{3}{2m} - 1\right)\beta_r^{\frac{3}{m}} + 1}{\beta^{\frac{3}{m}} - 1} \cdot p_i - \frac{\left(\frac{3}{2m} - 1\right)\beta_r^{\frac{3}{m}} + \beta^{\frac{3}{m}}}{\beta^{\frac{3}{m}} - 1} \cdot p_e \\ \sigma_\varphi &= \sigma_\theta \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

în care, $\beta_r = \dfrac{R_e}{R}$ și $\beta = \dfrac{R_e}{R_i}$.

Intensitatea eforturilor unitare, în acest caz:

$$\sigma_{in} = \frac{3}{2m} \cdot \frac{\beta_r^{\frac{3}{m}}}{\beta^{\frac{3}{m}} - 1} \cdot (p_i - p_e) \tag{25}$$

Calcularea efortului unitar echivalent, cu teoria a III-a, precum și cu teoria a IV-a de rezistență duce la același rezultat:

$$\sigma_{ech} = \sigma_{in} \tag{26}$$

Efortul unitar echivalent maxim este atins la $r = R_i$, respectiv la $\beta_r = \beta$. Din relațiile precedente se obține:

$$\frac{(\sigma_{ech})_{r=R_i}}{(\sigma_{ech})_{r=R_e}} = \beta^{\frac{3}{m}} \tag{27}$$

Această relație arată că neuniformitatea solicitării peretelui corpului sferic, în condiții de fluaj depinde de valoarea lui m.

Dimensionarea corpului sferic solicitat în condiții de fluaj se face pe baza lui σ_{ech} calculat la $r = R_i$. Se notează β calculat, în condițiile de fluaj cu $\beta_{(fl)}$ și se obține [rel. (25) (26)]:

$$\beta_{(fl)} = \left(\frac{1}{1 - \frac{3}{2m} \cdot \frac{p_i - p_e}{\sigma_a}}\right)^{\frac{m}{3}} \tag{28}$$

Deformația radială, w, datorită fluajului rezultă din relațiile (19) și (23):

$$w = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2m}\right)^{m} \cdot \frac{\Omega(t)}{\left[\left(\frac{1}{R_i}\right)^{\frac{3}{m}} - \left(\frac{1}{R_e}\right)^{\frac{3}{m}}\right]^{m}} \cdot \frac{p_i - p_e}{r^2} \tag{29}$$

Deformația totală, w_t, la un moment dat:

$$w_t = w^{(el)} + w$$

în care deformația elastică inițială, la $t = 0$, este:

$$w^{(el)} = \frac{1}{E}\left[\sigma_\theta^{(el)}(1-\mu) - \mu\,\sigma_r^{(el)}\right]$$

Starea de eforturi unitare corespunzătoare solicitării în domeniul elastic se obține din relațiile (24), pentru $m = 1$:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_r^{(el)} &= -\frac{\beta_r^3 - 1}{\beta^3 - 1}\cdot p_i - \frac{\beta^3 - \beta_r^3}{\beta^3 - 1}\cdot p_e \\
\sigma_\theta^{(el)} &= \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + 1}{\beta^3 - 1}\cdot p_i - \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + \beta^3}{\beta^3 - 1}\cdot p_e \\
\sigma_\varphi^{(el)} &= \sigma_\theta^{(el)}
\end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

În mod analog, efortul unitar echivalent rezultă din relația (25), pentru $m = 1$;

$$\sigma_{ech}^{(el)} = \frac{3}{2}\cdot\frac{\beta_r^3}{\beta^3 - 1}(p_i - p_e) \qquad (31)$$

iar relația de dimensionare se obține din (28):

$$\beta_{(el)} = \left(\frac{1}{1 - 1{,}5\cdot\frac{p_i - p_e}{\sigma_a}}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (32)$$

2.2. *Calculul corpurilor sferice solicitate în condiții de fluaj*

Calculul corpurilor solicitate în exploatare în condiții de fluaj se efectuează:

A) pentru condițiile corespunzătoare solicitării în domeniul elastic, la $t = 0$ și la:

a) temperatura mediului ambiant T_o;

b) temperatura de regim ($T > T_{fl}$), cînd pe grosimea peretelui există o diferență de temperatură:

$$\Delta T = T_i - T_e;$$

B) pentru condițiile solicitării la fluaj, corespunzător sfîrșitul duratei de funcționare.

Pentru exemplificare se consideră dimensionarea unui corp sferic cu $R_i = 1$ m, care urmează să funcționeze la $p_i = 100\ \frac{MN}{m^2}$, $p_e = 0$ și la $T = 500°C$. Sfera se construiește din oțel aliat cu următoarele caracteristici fizice:

$\sigma_c^{(20°)} = 520\ \frac{MN}{m^2}$; $\sigma_c^{(500°)} = 365\ \frac{MN}{m^2}$; $\sigma_d^{(500°)} = 160\ \frac{MN}{m^2}$ și

$m = 4{,}42$; $E^{(20°)} = 2\times 10^5\ \frac{MN}{m^2}$; $E^{(500°)} = 1{,}67\times 10^5\ \frac{MN}{m^2}$;

$\alpha = 2{,}1\times 10^{-5}\ grad^{-1}$; $\mu = 0{,}32$

A. Dimensionarea pentru condițiile de la $T = T_o$ se face cu relația (32), din care rezultă:

$$\beta_{(el)} = \left(\frac{1}{1 - 1{,}5\,\frac{100}{346{,}6}}\right)^{\frac{1}{3}} = 1{,}208$$

unde:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_c^{(20°)}}{1{,}5} = 346{,}6\ \frac{MN}{m^2}$$

Dacă $t = 0$ și $T > T_o$, $\Delta T \neq 0$, atunci eforturile unitare din temperatură se suprapun cu cele date de presiunea interioară. Valoarea lui β în acest caz rezultă din relația [8]:

$$(\sigma_a - 1{,}5\cdot p_i + 2\,m_c\cdot\Delta T)\beta^3 - m_c\cdot\Delta T\cdot\beta^2 - m_c\cdot\Delta T\cdot\beta - \sigma_a = 0$$

în care: $\sigma_a = \frac{\sigma_c^{(500°)}}{1{,}5} = 243{,}3\ \frac{MN}{m^2}$; $m_c = \frac{E\cdot\alpha}{2(1-\mu)} = 2{,}58\ \frac{MN}{m^2}\cdot grd^{-1}$; $\Delta T = T_i - T_e = 40$ grd.

În urma rezolvării ecuației se obține $\beta'_{el} = 1{,}5$.

B. Pentru ca sfera să reziste și la sfîrșitul perioadei de funcționare în condiții de fluaj, este necesar ca β să fie calculat și cu relația (28), de unde:

$$\beta_{(fl)} = \left(\frac{1}{1 - \frac{3}{2\times 4{,}42}\times\frac{100}{106{,}5}}\right)^{\frac{4{,}42}{3}} = 1{,}76$$

în care: $\sigma_a = \frac{\sigma_d^{(500°)}}{1{,}5} = 106{,}5\ \frac{MN}{m^2}$

Se alege $\beta = 1{,}76$ care corespunde solicitării celei mai dezavantajoase.

Valoarea $\beta = 1{,}76$ se verifică în condițiile probei hidraulice cînd $T = T_o$. În acest scop se calculează σ_{ech} [rel (31)], iar apoi coeficientul de siguranță corespunzător probei hidraulice:

$$c_{ph} = \frac{\sigma_c}{\sigma_{ech}(p_h)} \qquad (33)$$

2.3. *Economia de material la utilizarea corpului sferic cu perete gros*

Se analizează economia de material care se realizează prin utilizarea corpului sferic în locul corpului cilindric, de același volum interior, V_i. Se consideră corpurile (cilindric și sferic) supuse solicitării presiunii la $T = T_o$ și la $T > T_{fl}$.

2.3.1. Cazul $T = T_o$

Din teoria a IV-a de rezistență se obține:

— pentru cilindru [1,8]:

$$\beta_{cil} = \frac{1}{\sqrt{1 - \sqrt{3}\cdot\frac{p_i}{\sigma_a}}} \qquad (34)$$

— pentru sferă:

$$\beta_{sf} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - 1{,}5\cdot\frac{p_i}{\sigma_a}}} \qquad (35)$$

Grosimea cilindrului, δ_{cil}, și respectiv a sferei, δ_{sf} au următoarele expresii:

$$\left.\begin{aligned}
\delta_{cil} &= (\beta_{cil} - 1)\cdot\frac{D_{cil}}{2} \\
\delta_{sf} &= (\beta_{sf} - 1)\cdot\frac{D_{sf}}{2}
\end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

Se consideră următoarele două cazuri:

a. sfera și cilindrul au același diametru interior;

b. cilindrul se construiește cu aria minimă a suprafeței.

a. În cazul aceluiași diametru interior, din condiția egalității volumelor interioare rezultă lungimea cilindrului:

$$L = \frac{2}{3} D_i$$

Volumul de material utilizat pentru cele două corpuri poate fi scris sub forma:

$$\left.\begin{aligned} V_{sf} &= V_i(\beta_{sf}^3 - 1) \\ V_{cil} &= V_i(\beta_{cil}^2 - 1) + V_c \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

în care: $V_i = \frac{\pi \cdot D_i^3}{6} = \frac{\pi \cdot D_i^2 \cdot L}{4}$ este volumul interior al celor două corpuri.

Volumul de material suplimentar, utilizat pentru realizarea corpului cilindric, în cazul $T = T_o$, este:

$$\Delta V_0 = V_{cil} - V_{sf} = V_i(\beta_{cil}^2 - \beta_{sf}^3) + V_c \quad (38)$$

în care: V_c este volumul de material utilizat pentru cele două capace ale corpului cilindric. Consumul de material suplimentar pentru realizarea corpului cilindric, în comparație cu cel sferic, exprimat în procente, este dat de relația:

$$\varepsilon_v = \frac{\Delta V_o}{V_{sf}} \times 100 \quad (39)$$

În condițiile exemplului considerat la punctul 2.2. se obține:

$\beta_{cil} = 1{,}412$; $\beta_{sf} = 1{,}208$; $\delta_{cil} = 0{,}412$ m; $\delta_{sf} = 0{,}208$ m

$V_i = 4{,}186$ m³; $\Delta V_0' = (\beta_{cil}^2 - \beta_{sf}^3)\, V_i = 0{,}96$ m³

$$V_c \approx \frac{\pi \cdot D_e^2}{4} \delta_c \cdot 2$$

în care dacă *în prima aproximație* se ia $\delta_c = 1{,}5\, \delta_{cil}$ (în general $\delta_c > \delta_{cil}$) și $D_e = \beta_{cil} \cdot D_i$ se obțin $V_c = 7{,}74$ m³, $\Delta V_o = 8{,}4$ m³ și $\varepsilon_v = 265{,}5\%$. Un asemenea corp este de 3,655 ori mai greu decît corpul sferic. Masa de oțel suplimentară este de 65 520 kg. Ponderea cea mai mare o au capacele corpului cilindric:

b. În cazul corpului cilindric cu aria minimă a suprafeței, $L = D_{cil}$. rezultă:

$$D_{cil} = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi} \cdot V_i}$$

$$D_{sf} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot V_i}$$

sau $D_{cil} = 0{,}873\, D_{sf}$

Ca și în cazul precedent pentru $D_{sf} = 2$ m se obține pe rînd:

$$\Delta V_0' = V_i(\beta_{cil}^2 - \beta_{sf}^3) = 0{,}96 \text{ m}^3;\ V_c = 5{,}16 \text{ m}^3;$$
$$\Delta V_0 = 6{,}12 \text{ m}^3 \text{ și } \varepsilon_v = 191{,}25\%.$$

Corpul cilindric de arie minimă a suprafeței este de 2,9125 ori mai greu decît corpul sferic cu același volum interior cu al cilindrului. Masa de oțel suplimentară este de 47 736 kg.

2.3.2. *Cazul* $T > T_{fl}$

Din teoria a IV-a de rezistență se obține:

— pentru cilindru [8]:

$$\beta_{cil} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{m} \cdot \frac{p_i}{\sigma_a}\right)^{\frac{m}{2}}} \quad (38)$$

— pentru sferă:

$$\beta_{sf} = \frac{1}{\left(1 - \frac{1{,}5}{m} \cdot \frac{p_i}{\sigma_a}\right)^{\frac{m}{3}}} \quad (39)$$

În cazul corpului cilindric cu aria minimă a suprafeței ($L = D_{cil} = 0{,}873\, D_{sf}$), se obține:

$$\Delta V_0' = (\beta_{cil}^2 - \beta_{sf}^3) \cdot V_i = 8{,}84 \text{ m}^3$$

în care:

$\beta_{cil} = 2{,}75$ și $\beta_{sf} = 1{,}76$; $\delta_c = \delta_{cil}$; $D_{sf} = 2$ m;
$V_c = 63{,}5$ m³; $\Delta V_0 = 72{,}34$ m³ și $\varepsilon_v \approx 389\%$

În cazul solicitării în condiții de fluaj la $p_i = 100 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$, corpul cilindric cu aria minimă a suprafeței prevăzut cu două capace plane este de 4,89 ori mai greu decît corpul sferic, iar masa de oțel suplimentară este de 569 000 kg.

Calculele efectuate pentru aceleași condiții cu cele de mai sus, însă pentru $p_i = 32{,}5 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$ au dat următoarele rezultate:

$\beta_{cil} = 1{,}323$; $\beta_{sf} = 1{,}167$; $\delta_{cil} = 0{,}323$ m; $\delta_{sf} = 0{,}167$ m;
$\Delta V_0' = 0{,}67$ m³; $V_c = 4{,}05$ m³; $\Delta V_0 = 4{,}72$ m³; $\varepsilon_v = 164\%$

Masa de material suplimentară a cilindrului cu $L = D_i$ este de circa 37 100 kg. Corpul cilindrului, în acest caz, este, deci, de 2,64 ori mai greu decît corpul sferic, solicitat în aceleași condiții.

3. Concluzii

Din examinarea avantajului utilizării formei sferice pentru învelișuri și corpuri de înaltă presiune a rezultat că pentru același volum interior și în aceleași condiții de solicitare:

— La $T = T_o$; — învelișul sferic este cu circa 40% mai ușor decît învelișul cilindric cu $L = D_i$;

— corpul sferic cu perete gros este de circa 2,9 mai ușor decît corpul cilindric cu $L = D_i$ (ambele solicitate la $p_i = 100 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$) și de circa 3,65 ori mai ușor decît corpul cilindric cu $D_{cil} = D_{sf}$.

— La $T > T_{fl}$; — corpul sferic este de 4,89 ori mai ușor decît corpul cilindric cu $L = D_i$ în cazul solicitării la $p_i = 100 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$ și de 2,64 ori la $p_i = 32{,}5 \frac{\text{MN}}{\text{m}^2}$.

Utilizarea corpului cilindric, în condiții de fluaj, la presiuni mari și foarte mari este practic exclusă. Corpul sferic este adecvat utilizării în aceste condiții. Problema care rămîne de rezolvat este de a pune la punct tehnologia de execuție a corpurilor sferice cu perete gros.

Notaţii

c_{ph} — coeficient de siguranţă corespunzător probei hidraulice;
m — exponent în (rel. (7));
$m_c = \frac{E \cdot \alpha}{2(1-\mu)}$
p_e — presiune exterioară;
p_i — presiune interioară;
r — raza curentă a corpului;
t — timp;
w — deformaţia radială;
$B(t)$ — constantă de material (rel. (7);
D_e — diametrul exterior;
D_i — diametrul interior;
E — modulul de elasticitate;
L — lungimea corpului cilindric;
R_e — raza exterioară;
R_i — raza interioară;
T — temperatura;
ΔT — diferenţa de temperatură;
T_0 — temperatura mediului ambiant;
V_c — volumul de material al capacelor corpului cilindric;
V — volumul de material al corpului;
V_i — volumul interior;
α — coeficientul de dilatare termică liniară a materialului;
α_k — coeficientul de concentrare al eforturilor unitare;

$\beta = \frac{Re}{Ri}$

$\beta_r = \frac{Re}{R}$

$\gamma_{r\theta}, \gamma_{\theta\varphi}, \gamma_{\varphi r}$ — lunecări specifice în coordonate sferice;
δ — grosimea peretelui corpului;
ε_j — deformaţia specifică pe direcţia j;
ε_{in} — intensitatea deformaţiilor;
ε_m — deformaţie specifică medie;
$\varepsilon_r, \varepsilon_\theta, \varepsilon_\varphi$ — deformaţii specifice în coordonate sferice;
$\dot{\varepsilon}_j$ — viteza de fluaj pe direcţia j;
$\dot{\varepsilon}_r, \dot{\varepsilon}_\theta, \dot{\varepsilon}_\varphi$ — viteze de fluaj;
ε_v — rel. (39);
μ — coeficientul lui Poisson;
$\Omega(t)$ — rel. (6);
σ_a — efort unitar admisibil;
σ_c — limită de curgere;
σ_d — rezistenţă de durată;
$\sigma_{ech(p)}$ — efort unitar echivalent dependent de presiune în zonele neinfluenţate de concentratorul de eforturi;
$\sigma_{ech(p,T_{fl})}$ — efort unitar echivalent, dependent de presiune şi temperatură în zonele concentratorului de eforturi în condiţiile solicitării la fluaj;
$\sigma_{ech(p_h)}$ — efort unitar echivalent corespunzător probei hidraulice;
σ_j — efort unitar pe direcţia j;
$\sigma_j^{(m)}$ — efort unitar membrană (în zona neinfluenţată de concentratorul de eforturi) pe direcţia j;
$\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_\varphi$ — eforturi unitare normale;
σ_{in} — intensitatea eforturilor unitare;
$\tau_{r\theta}, \tau_{\theta\varphi}, \tau_{\varphi r}$ — eforturi unitare tangenţiale;

Indici

cil. — se referă la cilindru;
el. — pentru solicitarea în domeniul elastic;
fl. — pentru solicitarea în condiţii de fluaj;
sf. — se referă la sferă.

Bibliografie

1 Renert, M. „Calculul şi construcţia utilajului chimic", I, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964
2. *** Prospect „MORITZ" (Franţa).
3. Fodor, L. Rev de Chimie, 25, nr. 7, 1974, p. 547
4. Flügge, W. „Stresses in shells", Springer Verlag, 1961.
5. *** Rezervoare sferice, Prescripţii de calcul, CR-5, 1967.
6. Ponomariov, S. D. etc. „Calculul de rezistenţă în construcţia de maşini", II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1963.
7. Burlakov A. V. şi Livov, G. I. „Teplovîa napriajenia v elementah konstrukţi", Sbornik, 15, Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1975, p.87
8. Jinescu, V. V., Păunescu, M. Rev. Chim., 25, nr. 3, 1974, p. 217

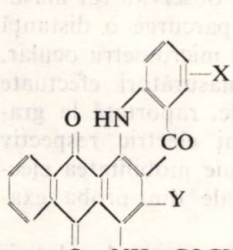
* * *

brevet

COLORANŢI CATIONICI CU STRUCTURĂ ANTRACHINON-ACRIDONICĂ ŞI PROCEDEU DE PREPARARE A LOR

BREVET R.S.R. NR. 57173

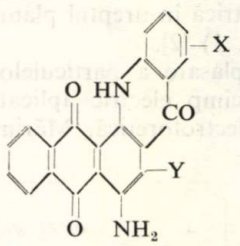
Invenţia se referă la noi coloranţi cationici cu structură 4-aminoantrachinon — 2: 1 — (N) — 1′: 2′ — (N) — benzacridonică şi la un procedeu de preparare a lor. Aceşti coloranţi sînt caracterizaţi prin formula generală I:



$NH{-}COCH_2{-}HN(CH_2)_3{-}N(CH_3)_3 + ZnCl_3$

în care X reprezintă un atom de halogen sau o grupă nitro, iar Y o grupă alcoxi sau o grupă carbamoil.

În procedeul de preparare a acestora, se tratează o 4-aminoantrachinon — 2 : 1 — (N) — 1′ : 2′ — (N) — benzacridonă cu formula generală II:



(în care X şi Y au semnificaţiile date), cu clorură de cloracetil în clorbenzen sau orto-diclorbenzen, prin încălzire la reflux timp de 1,5 — 2 ore, se condensează cloracil-derivaţii obţinuţi cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan în alcool etilic absolut prin încălzire la reflux timp de 2 ore, se cuaternizează produşii de condensare cu dimetilsulfat în acid acetic glacial prin încălzire la reflux timp de 2,5 — 3 ore, după care masa de reacţie se fierbe cu apă timp de 0,5 ore pentru descompunerea excesului de agent de cuaternizare, se filtrează coloranţii solubili şi se precipită din soluţie prin salifiere cu clorură de sodiu şi soluţie de $ZnCl_2$ 50%.

Dosar nr. 70.055
Data înregistrării: 09.03.1972
Data publicării: 18.11.1974

Int. Cl.: C 09 b5/34
Cl.: 22b, 3/08
C.Z.U.: 668.812.54

Autori:
Ing. Florian Arghir Urseanu
Ing. Rodica Vintilă
Ing. Marcela Florentina Preoteasa

Titular:
Întreprinderea de coloranţi „Colorom" — Codlea, jud. Braşov

DAN GEORGESCU
VLADIMIR ROJANSCHI
MIHAELA RAMEDER

Microelectroforeza, metodă folosită în cercetarea problemelor legate de alimentări cu apă

D.C.543.3

The utilization of microelectrophoresis as a method for controlling the coagulation process or for determining the treatment conditions of some waters difficult to treat is already a current practice in water supplies in developed countries. The paper presents the research carried out in this field aiming at: 1) working out the devices required by microelectrophoresis measurements obtainable with means available in the country and 2) performing some microelectrophoresis measurements for studying certain concrete aspects of the technological processes in different water supply installations. The results obtained present some aspects which are of particular practical interest and show that the method can be introduced in the exploitation of water treatment stations.

Apele naturale sînt sisteme disperse în care faza dispersată — faza solidă — se caracterizează prin neomogenitatea ei, atît în ceea ce privește mărimea particulelor, cît și compoziția chimică a acestora. Particulele dispersate în apă, și în special cele cu mărimi de pînă la 100 μ (domeniul sistemelor coloidale), au o importanță deosebită, deoarece prin proprietățile lor electrice de suprafață imprimă întregului sistem o serie de caracteristici (stabilitatea particulelor în suspensie) care se cer a fi corectate prin metode și construcții specifice alimentărilor cu apă [1].

Sub influența unui cîmp electric exterior aceste particule se deplasează spre unul din poli, punînd astfel în evidență mărimea și semnul sarcinilor lor electrice. Potențialul zeta, mărime astfel evidențiată, este sarcina electrică în dreptul planului de alunecare a particulei (fig. 1) [2].

Viteza de deplasare a particulelor coloidale, sub influența unui cîmp electric aplicat a fost definită ca mobilitate electroforetică. Mărimea acesteia este determinată de natura și dimensiunile particulelor coloidale, de natura și caracteristicile fazei de dispersie, cît și de gradientul de potențial.

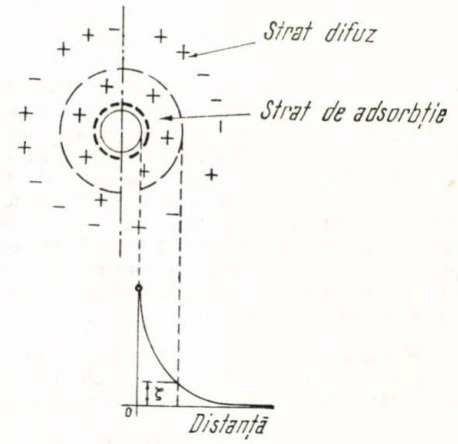


Fig. 1. Particulă coloidală (potențial zeta diferit de zero).

Viteza de deplasare a particulelor coloidale putînd fi măsurată prin mijloace optice, se poate stabili astfel valoarea potențialului diferitelor particule coloidale din apă.

Potențialul zeta variază în funcție de natura și de concentrația ionilor aflați în sistem, care, adsorbindu-se pe suprafața particulei, pot să-i schimbe nu numai valoarea, dar și semnul sarcinii electrice [3].

Starea în care sarcina de suprafață a fost neutralizată — starea izoelectrică — este deosebit de importantă pentru domeniul tratării apelor deoarece, în această stare se produce coagularea și sedimentarea suspensiilor. De aici apare utilă atît cunoașterea potențialului electrocinetic al particulelor coloidale dintr-o anumită apă, cît și condițiile de atingere a punctului izoelectric sub influența dozelor de coagulant adăugate în apă [3].

Metoda și aparatura utilizată

O măsurătoare electroforetică constă din observarea directă, prin intermediul microscopului, a migrării particulelor soluției studiate într-un cîmp electric, realizat în acest scop. Proba de apă care urmează a fi studiată este introdusă în celule electroforetice din material transparent, observatorul măsurînd timpul în care o particulă parcurge o distanță dată, fixată prin intermediul unui micrometru ocular.

Viteza medie rezultată din măsurători efectuate pe un număr de 10—20 particule, raportată la gradientul de potențial al cîmpului electric respectiv și exprimată în μ/s/V/cm constituie mobilitatea electroforetică a particulelor coloidale din proba examinată.

Ea se poate preciza, deci, cu ajutorul relației:

$$u = \frac{l/t}{V/L}, \mu/s/V/cm \qquad (1)$$

în care:

Fig. 2. Aparatele şi accesoriile necesare unei măsurători de mobilitate.

l este distanţa pe care se măsoară mobilitatea, μ;
t — timpul necesar parcurgerii distanţei l, s;
V — tensiunea curentului aplicat la electrozi, V;
L — lungimea tubului capilar, cm.

În continuare, valoarea potenţialului zeta se poate calcula cu relaţia:

$$\zeta = k \cdot u, \quad \text{mV} \tag{2}$$

în care: k este un coeficient care pentru acelaşi tip de celulă depinde numai de temperatura apei după relaţia:

$$k = \frac{4\pi\eta}{D} \tag{3}$$

unde:
η este viscozitatea dinamică a mediului, poise
D — constanta dielectrică a mediului.

Aparatura utilizată pentru măsurători a fost următoarea (fig. 2):

— sursă de curent continuu, asigurată de un stabilizator tip „Electromagnetica", care a permis variaţii ale tensiunii de alimentare între 0 şi 500 V şi ale intensităţii curentului între 0 şi 50 mA;
— instrument optic de măsurat — microscop binocular Zeiss;
— cronometru;
— celulă electroforetică de tip Choucroun, realizată din două tuburi de sticlă în formă de U care comunică printr-un capilar. Partea inferioară a tuburilor în formă de U a fost umplută cu soluţie de agar-agar 2% şi Na_2SO_4 2%. În ramurile exterioare în care s-au introdus electrozii de cupru s-a folosit ca electrolit o soluţie de $CuSO_4$ 2%, iar în ramurile interioare s-a introdus apa de studiat (fig. 3.)

În modul de măsurare a vitezelor particulelor s-a ţinut seama de particularităţile camerelor cilindrice [4].

Teoria camerelor cilindrice se bazează pe ipoteza că dispozitivul poate fi considerat ca un sistem închis, deci curentul total de lichid din tub este egal cu zero şi deplasarea particulelor laminară.

Trebuie menţionat faptul că în tubul capilar, datorită fenomenului de electroosmoză, are loc şi o mişcare a lichidului cu o dispunere a vitezelor similară scurgerii prin conducte.

Pentru a se determina viteza reală a particulelor, măsurătorile trebuie efectuate pe linia în care viteza lichidului este nulă. Aceasta se întîmplă la o distanţă de 0,7 r de axa capilarului, unde s-au efectuat şi măsurătorile.

Măsurători efectuate

În decursul anilor, măsurarea potenţialului zeta, după metodologia şi cu aparatura indicată anterior, a devenit curentă şi s-a folosit în diferite lucrări de cercetare. Astfel, ea a fost utilizată la:
— caracterizarea apelor naturale;
— verificarea eficienţei coagulării;
— stabilirea parametrilor camerelor de amestec rapid;
— stabilirea parametrilor camerelor de reacţie;
— verificarea eficienţei unor coagulanţi şi adjuvanţi.

Pentru determinarea potenţialului zeta al particulelor coloidale din apele naturale s-au efectuat numeroase determinări de potenţial, pentru diferite turbidităţi ale apei rîului Argeş. În perioada de cercetare, turbiditatea a variat între 15 şi 63 grade SiO_2.

Din examinarea datelor înscrise în tabelul 1 rezultă că, deşi variaţia turbidităţii este apreciabilă, potenţialul particulelor coloidale se menţine într-un domeniu relativ restrîns (35—65 mV). Se menţionează că în această perioadă pH-ul a variat în limite restrînse: între 7,5 şi 8,1. De aici apare evident faptul că sarcina particulelor coloidale este dependentă, în special, de natura chimică a particulelor şi a mediului de dispersie şi mai puţin de cantitatea de particule.

Tabelul 1

UTILIZAREA MĂSURĂTORILOR ELECTROFORETICE LA CARACTERIZAREA APELOR NATURALE

Turbiditate, gr. SiO_2	pH	T,°C	Mobilitate electroforetică, μ/s/V/cm	Potenţial zeta -mV
15	7,8	21,3	2,51	39
20	7,9	20,3	3,15	49
30	8,0	20,6	2,74	43
32	7,8	17,8	2,67	44
42	7,9	17,5	3,83	65
42	7,8	20,3	2,84	45
50	7,9	23,6	3,31	48
50	7,8	22,1	2,44	37
52	7,7	22,5	2,38	36
53	7,9	16,9	2,32	39
56	8,1	20,4	2,08	33
63	7,7	23,0	3,27	48

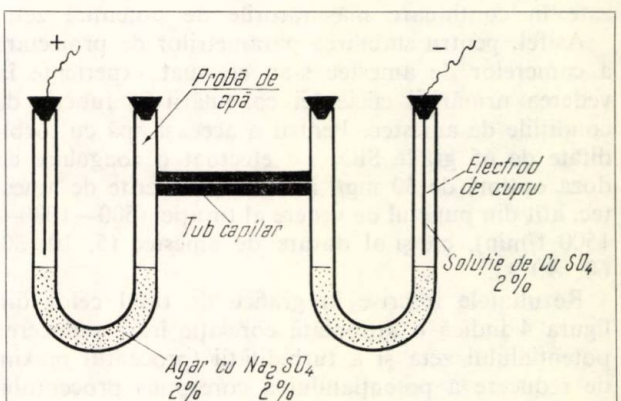


Fig. 3. Celulă electroforetică — după C h o u c r o u n.

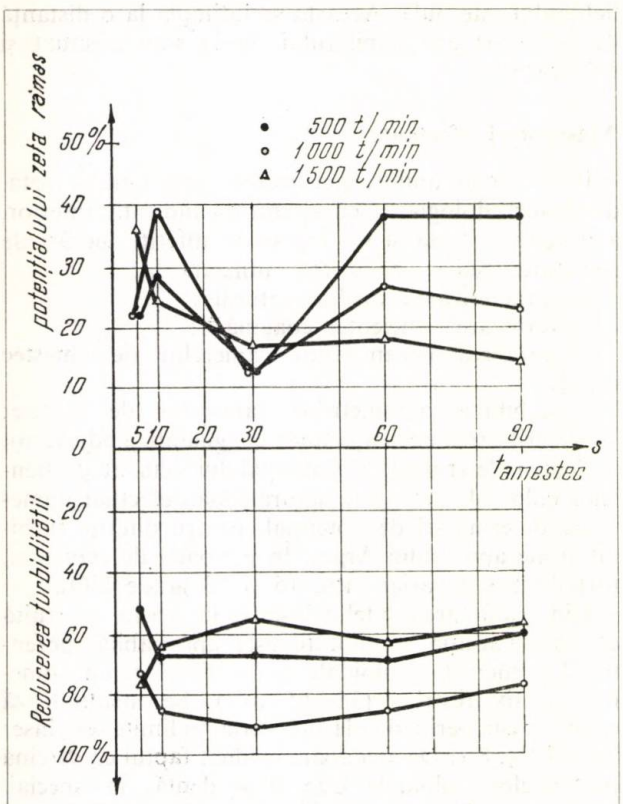


Fig. 4. Precizarea parametrilor camerei de amestec pe baza măsurătorilor de potențial.

Una dintre cele mai importante utilizări ale microelectroforezei este stabilirea dozei optime de coagulant [3]. Pentru a se verifica acest fapt, s-au efectuat numeroase încercări paralele de determinare a dozei optime de coagulant prin jar-test și măsurători electroforetice efectuate după faza de amestec sau după faza de reacție.

Măsurătorile efectuate au avut ca rezultat corespondența între coagularea optimă și scăderea maximă a potențialului zeta, fără însă a se putea obține potențiale de ordinul de mărime indicat de literatură [3].

În această situație se consideră că măsurătorile electroforetice nu pot înlocui jar-testul, ele pot doar completa și îmbunătăți rezultatele acestuia.

În acest sens, în cadrul cercetărilor au fost utilizate în continuare măsurătorile de potențial zeta.

Astfel, pentru stabilirea parametrilor de proiectare a camerelor de amestec s-au efectuat experiențe în vederea urmăririi eficienței coagulării în funcție de condițiile de amestec. Pentru o aceeași apă cu turbiditate de 65 grade SiO_2 s-a efectuat o coagulare cu doza optimă de 30 mg/l în condiții diferite de amestec, atît din punctul de vedere al turației (500—1000—1500 t/min), cît și al duratei de amestec (5, 10, 30, 60, 90 s).

Rezultatele înscrise în grafice de tipul celor din figura 4 indică o apropiată corelație între reducerea potențialului zeta și a turbidității (procentul maxim de reducere a potențialului a corespuns procentului maxim de reducere a turbidității).

Pe baza experiențelor efectuate se recomandă pentru camerele de amestec rapid turații de 1 000 t/min și durate de amestec de 30 s.

În ceea ce privește studiul camerelor de reacție, corelarea măsurătorilor electroforetice cu ceilalți indicatori de calitate a permis precizarea unor parametri, ca:

— necesitatea unei agitări mecanice cu pale dispuse paralel cu curentul de apă;

— alegerea unei viteze de rotație a palelor astfel încît viteza periferică să nu depășească 0,6 m/s, pentru a nu sparge flocoanele;

— necesitatea compartimentării camerei de reacție;

— timpul de staționare în camera de reacție, 30 min.

Utilizarea măsurătorilor mobilității electroforetice și la alte lucrări, ca de exemplu: la studiul decantoarelor suspensionale, la studiul filtrelor microfloc, la studiul aplicabilității floculanților de tip poliacrilamidă, a permis evidențierea condițiilor optime de experimentare pe baza cărora s-au putut preciza parametrii de proiectare sau de exploatare a instalațiilor respective.

Concluzii

Toate aceste determinări au permis ca în momentul de față măsurătorile de potențial zeta să devină o metodă de cercetare cunoscută deoarece:

a. Măsurătorile microelectroforetice pot da indicații privitoare la variații mici ale caracteristicilor calitative ale apei, variații care nu pot fi evidențiate de alți indicatori.

b. În cercetarea coagulării suspensiilor din apele de alimentare, măsurătorile electroforetice dau indicații deosebit de utile în corelație cu alți indicatori, cum sînt: turbiditatea și conținutul rezidual de aluminiu.

c. Determinarea caracteristicilor electrice de suprafață ale particulelor în suspensie în apă prin microelectroforeză poate fi efectuată cu aparatura existentă în ICPGA * adaptată în mod corespunzător, ținînd seama însă de faptul că valorile obținute pot fi utilizate mai ales ca valori relative în încercări comparative, pentru evidențierea variantelor favorabile.

d. Astfel, cu toate că microelectroforeza prezintă unele dificultăți, necesitînd și o aparatură specială, ea poate fi introdusă în stațiile mari de tratare a apei, ca metodă de urmărire a procesului, în diferite faze de desfășurare.

e. Această metodă modernă de urmărire a desfășurării coagulării apei are o mare perspectivă de dezvoltare, deoarece sînt create condițiile de a se trece la automatizarea exploatării stațiilor de tratare pe baza controlului potențialului zeta.

Bibliografie

1. Walter J., Weber Jr. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, New York, 1972.
2. Stumm, W., O'Melia, Ch., R. J.A.W.W.A., **60**, nr. 5, mai, 1968.
3. Bean, E. L., Silvester, J. C. J.A.W.A.W., **56**, nr. 2, febr., 1964.
4. Black. A. P., Smith, A. L., J.A.W.W.A., **58**, nr. 4, apr. 1966.

* Institutul de cercetări și proiectări pentru gospodărirea apelor.

GHEORGHE C. CONSTANTINESCU
RODICA CĂTUNEANU
CECILIA CONSTANTINESCU

Combinații complexe ale Au(III) cu verde malachit substituit și aplicațiile lor analitice

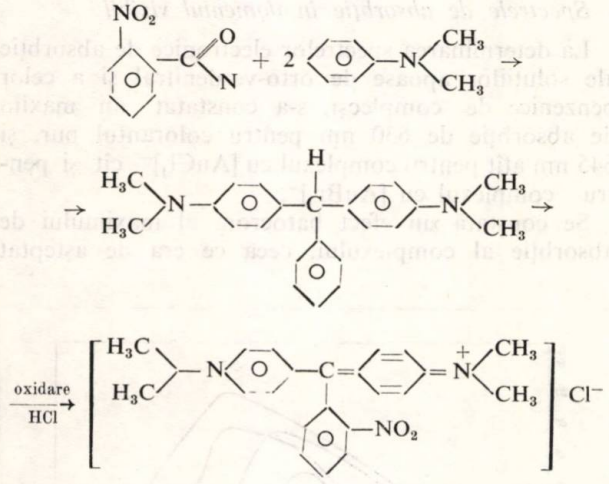
Sistem orto-verdenitral — halogenuri complexe

D.C.546.593 – 386:543.42.062

The triphenyl metanic — ortho verdenitral basic dye forms in acid medium ionic associations with $[AuCl_4]^-$ and $[AuBr_4]^-$, insoluble in water but soluble in benzene. The reaction conditions of the dye with complex anions in aqueous medium and the composition of the precipitates have been studied. By means of extraction with benzene, one determines the distribution of the ionic associations between the two solvents as well as the spectrophotometric proprieties of the benzenic solutions. The combination ratio metal: dye is 1:1 and the instability constant of the ionic associations is of the 10^{-6} order. The validity field of the Lambert – Beer law has been established as well as the concentrations at which the foreign ions interfere.

Studiul întreprins privind influența substituentului nitro asupra moleculei colorantului bazic verde malachit, a fost concretizat în lucrări publicate anterior cu coloranții para-verdenitral [1] și meta-verdenitral [2].

În lucrarea de față se prezintă rezultatele experimentale ale cercetărilor cu privire la sinteza compușilor obținuți prin reacția colorantului orto cu anionii complecși $[AuCl_4]^-$ și $[AuBr_4]^-$ precum și condițiile de folosire a acestor reacții în chimia analitică a aurului. Colorantul utilizat a fost sintetizat după metodologia aplicată la coloranții trifenilmetanici și anume prin condensarea orto-nitrobenzaldehidei cu dimetilanilină [8] conform reacțiilor:



În soluție apoasă puternic acidă, orto-verdenitralul prezintă o culoare galbenă; în mediu neutru este albastru-verzui, iar în mediu bazic se formează carbinolul cu grupa — OH legată la atomul de carbon central. Soluțiile apoase neutre sînt stabile la oxidare, lumină, căldură, timp de mai multe luni. Legea Bouguer se respectă pînă la concentrațiile de $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ M la 630 nm și pînă la $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ M la 635 nm (fig. 1). Se menționează că la 630 nm colorantul prezintă un maxim de absorbție (curba C_3, fig. 2) iar la 645 — complexul cu $[AuCl_4]^-R^+$ și, respectiv, cu $[AuBr_4]^-R^+$ (curbele C_2, C_4, fig. 2).

Față de verde malachit care are un maxim de absorbție la 620 nm (curba C_1 fig. 2) maximul de absorbție al colorantului orto-verdenitral este batocrom deplasat conform prevederilor teoriei [9]. La creșterea acidității mediului, maximele de absorbție ale coloranților se deplasează spre lungimi de undă mai mici. Se menționează că la lungimile de undă corespunzătoare absorbției maxime ale complecșilor cu Au(III) și la aciditatea mare a soluției apoase, colorantul liber prezintă absorbție minimă. Colorantul nu se extrage în benzen, astfel încît extractele benzenice

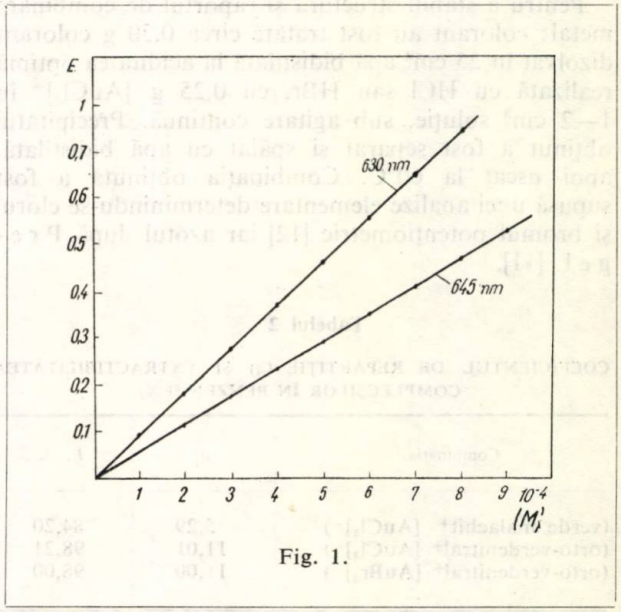


Fig. 1.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMBINAȚIILOR

Combinația	Aur		Azot		Clor sau brom	
	calculat	determinat	calculat	determinat	calculat	determinat
(verde malachit$^+$ $[AuCl_4]^-$)	29,49	29,38	4,19	4,24	21,25	21,18
(orto-verdenitral$^+$ $[AuCl_4]^-$)	27,63	26,91	5,89	5,73	19,77	19,14
(orto-verdenitral$^+$ $[AuBr_4]^-$)	22,11	21,62	4,71	4,29	35,90	35,09

ale compușilor cu Au (III) nu sînt influențate de absorbția colorantului liber.

Obținerea anionilor complecși ai acidului tetracloroauric se realizează prin adiția HCl la o soluție apoasă de clorură de aur (III) culoarea trecînd de la roșu la galben [9]:

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

În lucrarea de față s-a folosit $H[AuCl_4]4H_2O$ (Merk) prin dizolvare în cantități cunoscute de HCl și diluare cu apă bidistilată.

Acidul tetrabromauric se obține în soluție apoasă prin tratarea $H[AuCl_4]$ cu exces de ion bromură în mediu acid.

S-a utilizat acidul bromhidric cu ajutorul căruia echilibrul se deplasează total spre dreapta [7].

Reactivii folosiți

— Soluție apoasă de Au(III) cu titrul = 197 μg/cm³ obținută prin dizolvarea $H[AuCl_4]$ în HCl diluat, verificarea titrului făcîndu-se prin metoda iodometrică [11]
— Soluție de colorant orto-verdenitral $1 \cdot 10^{-3}$M.
— HCl p.a. 6N
— HBr p.a. 40%; 4%
— benzen p.a.
— Soluții ale diferiților cationi

Sinteza complexului

Pentru a stabili structura și raportul de combinare metal: colorant au fost tratate circa 0,30 g colorant dizolvat în 25 cm³ apă bidistilată la aciditatea optimă realizată cu HCl sau HBr, cu 0,25 g $[AuCl_4]^-$ în 1—2 cm³ soluție, sub agitare continuă. Precipitatul obținut a fost separat și spălat cu apă bidistilată, apoi uscat la 60°C. Combinația obținută a fost supusă unei analize elementare determinîndu-se clorul și bromul potențiometric [12] iar azotul după P r e g e l [11].

Tabelul 2

COEFICIENTUL DE REPARTIȚIE (q) ȘI EXTRACTIBILITATEA COMPLECȘILOR ÎN BENZEN (E%),

Combinația	q	E, %
(verde malachit$^+$ $[AuCl_4]^-$)	5,29	84,20
(orto-verdenitral$^+$ $[AuCl_4]^-$)	11,01	98,21
(orto-verdenitral$^+$ $[AuBr_4]^-$)	11,00	98,00

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor comparativ cu cele teoretice, constatîndu-se că, în stare solidă, raportul de combinare metal: colorant este 1:1.

Extracția complexului a fost efectuată în felul următor: soluția de Au(III) $1 \cdot 10^{-4}$ M în volume de 0,5 la 2 cm³ a fost adusă într-un flacon Erlenmeyer de 50 cm³ cu HCl sau HBr. S-a adăugat apă bidistilată și soluție apoasă de colorant $1 \cdot 10^{-3}$ M pînă la volumul total de 10 cm³.

Extracția a fost realizată în 10 cm³ benzen prin agitarea probelor timp de 2 min la un agitator orizontal.

Repartiția aurului între cele două faze

S-a urmărit extractibilitatea E a combinațiilor complexe formate și coeficientul de repartiție g al Au(III) între cele două faze. În acest scop după extracție atît faza apoasă, cît și faza organică au fost evaporate iar reziduurile dezagregate cu H_2SO_4 conc. și H_2O_2 la cald au fost reluate cu HCl sau HBr și colorant în cantitățile menționate. Drept metodă comparativă de analiză s-a utilizat metoda cu Rodamină B [1, 2]. Coeficientul de repartiție a fost calculat apoi făcînd raportul dintre concentrația Au(III) în faza organică și în faza apoasă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2, comparativ cu rezultatele obținute cu colorantul nesubstituit.

Spectrele de absorbție în domeniul vizibil

La determinarea spectrelor electronice de absorbție ale soluțiilor apoase de orto-verdenitral și a celor benzenice de complecși, s-a constatat un maxim de absorbție de 630 nm pentru colorantul pur, și 645 nm atît pentru complexul cu $[AuCl_4]^-$ cît și pentru complexul cu $[AuBr_4]^-$.

Se constată un efect batocrom al maximului de absorbție al complexului, ceea ce era de așteptat

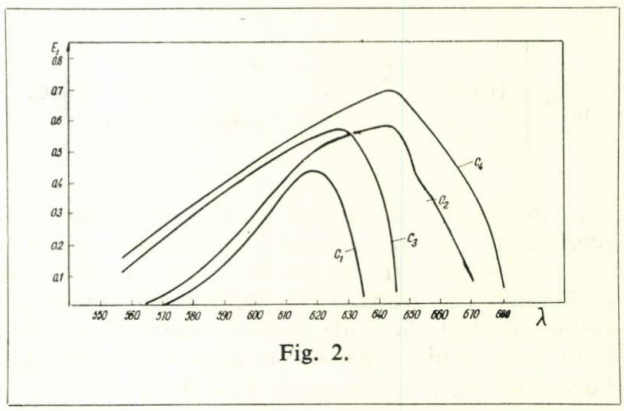


Fig. 2.

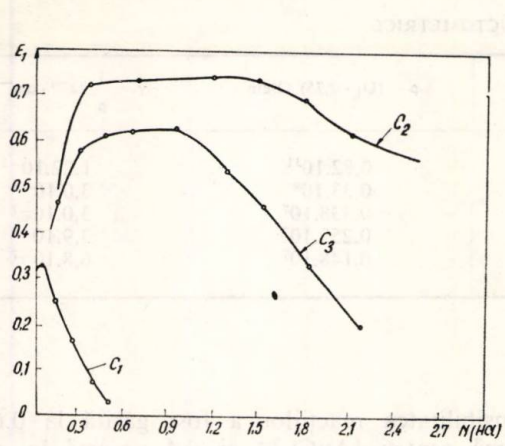


Fig. 3.

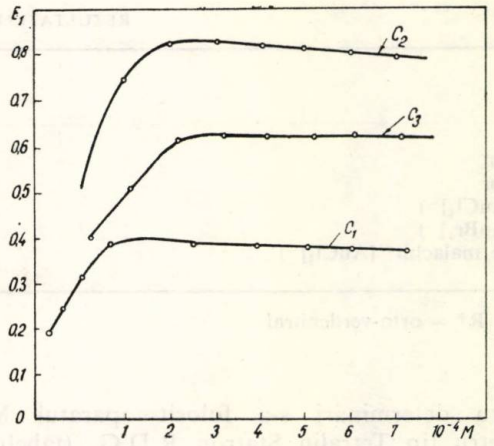


Fig. 4.

la formarea complecşilor cu transfer de sarcină. Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru de tip Spekol (R.D.G.) şi verificate cu un aparat de tip VSU 2P-Carl Zeiss Yena, utilizîndu-se permanent numai cuve de 1 cm.

Influenţa aciditătii soluţiei apoase

Reacţiile între Au(III) şi orto-verdenitral decurg în mediu de HCl sau HBr. Din figura 3 se constată că extractibilitatea complexului cu $[AuCl_4]^-$ (curba C_2) se menţine bună în limite cuprinse între 0,6 şi 1,2 N iar cea a complexului cu $[AuBr_4]^-$ (curba C_3) între 0,6 şi 0,9 N.

Excesul de reactiv

La schimbarea cantităţii de colorant de la 1 la 5 cm^3 ($1 \cdot 10^{-3}$ M) se constată o creştere a absorbţiei pînă la o anumită concentraţie la 10 cm^3 extract apos, după care absorbţia rămîne constantă. Faţă de cantitatea de Au(III) adăugată, este necesar un exces de cel puţin 20 de ori pentru deplasarea echilibrului spre formarea complecşilor. Utilizarea unui exces de reactiv de pînă la 100 de ori nu a condus la absorbţii mai mari.

Rezultatele se prezintă în figura 4.

Studiul compoziţiei la echilibru

Pentru a determina raportul de combinare între metal şi colorant în soluţie organică, a fost folosită metoda soluţiilor izomolare a lui J o b [13]. Rezultatele sînt prezentate în figura 5. S-au folosit 2 perechi de soluţii izomolare: (curba C_1) soluţii 1×10^{-4} M, (curba C_2) soluţii 2×10^{-4} M. În soluţia organică predomină complexul (R^+ $[AuX_4]^-$). Din cauza excesului de HCl şi HBr în soluţii ar putea exista însă şi alte specii.

Aproximarea constantei de instabilitate a fost efectuată prin folosirea perechilor de soluţii neizomolare după Job. În figura 6 se prezintă rezultatele cu perechile de soluţii. Au: $0,6 \cdot 10^{-4}$, col. $1 \cdot 10^{-4}$ (curba C_1) şi Au: $0,1 \cdot 10^{-4}$, col. $1 \cdot 10^{-4}$ (curba C_2). S-a utilizat formula simplificată (aplicabilă la sistemele bifazice cu raport molar de combinare 1:1).

$$K_{inst} = \frac{G[(1+p)x-1]^2}{(p-1)(1-2x)}$$

unde x se determină din graficele figurii 6, iar:

$$p = \frac{\text{conc. molară a sol.}}{\text{conc. molară a metal.}}$$

Valorile obţinute sînt redate în tabelul 3.

Determinări conductometrice

Studiile conductometrice au fost efectuate asupra soluţiilor benzenice ale complecşilor comparativ cu proba martor, fără Au(III) şi cu benzenul pur [4].

Tabelul 3

VALORILE OBŢINUTE LA APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentraţia molară		$p = \frac{G^1}{G}$	X_{max}	$K_{inst.}$
	$[AuCl_4]^-$	(orto-verdenitral)+			
1	$0,8.10^{-4}$	1.10^{-4}	1,25	0,49	$0,58.10^{-4}$
2	1.10^{-4}	2.10^{-4}	2,0	0,46	$1,22.10^{-4}$
					$K_{inst.medie}$ $8,0.10^{-5}$
3	$[AuBr_4]^-$ 6.10^{-5}	(orto-verdenitral)+ 1.10^{-4}	1,7	0,42	$2,4.10^{-6}$
4	4.10^{-5}	1.10^{-4}	2,5	0,39	$5,0.10^{-6}$
5	$[AuCl_4]^-$	(verde malachit)+			$0,4.10^{-4}$

Tabelul 4

REZULTATELE ANALIZEI CONDUCTOMETRICE

	U_k, Ω	$\rho = (U_k \cdot 0{,}75)$ Ω·cm	$\gamma = \frac{1}{\rho}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
Benzen	$0{,}11.10^{12}$	$0{,}82.10^{11}$	$1{,}22.10^{-1}$
Martor	$0{,}44.10^{8}$	$0{,}33.10^{8}$	$3{,}0.10^{-8}$
$(R^+[AuCl_4]^-)$	$0{,}45.10^{7}$	$0{,}338.10^{7}$	$3{,}0.10^{-7}$
$(R^+[AuBr_4]^-)$	$0{,}34.10^{7}$	$0{,}255.10^{7}$	$3{,}9.10^{-7}$
(verde malachit$^+$ $[AuCl_4]^-$)	$0{,}17.10^{7}$	$0{,}148.10^{7}$	$6{,}8.10^{-7}$

R^+ = orto-verdenitral

Pentru determinări s-a folosit aparatul Megaohmetru tip Tetralin Statron R.D.G. (tabelul 4).

Diferența de conductivitate între benzen și martor se datorește probabil prezenței apei și a urmelor de acid dizolvate în benzen, în urma amestecării fazelor. Față de martor, conductivitatea complecșilor crește cu aproape un ordin de mărime, ceea ce poate fi atribuit unei disocieri a compușilor studiați în apa dizolvată de benzen, deoarece benzenul pur are o constantă dielectrică prea mică pentru a putea disocia asociațiile ionice formate. Această concluzie este confirmată și de constanta de instabilitate a complexului determinată spectrofotometric.

Studiul condițiilor pentru utilizarea analitică a reacțiilor

Curba de etalonare

Studiul variației extincției cu concentrația Au(III) a arătat că legea Lambert-Beer se verifică în intervale de concentrație prezentate în tabelul 5.

Măsurătorile au fost efectuate cu păstrarea condițiilor de reacție și de extractibilitate, optime pentru fiecare anion complex. Dreapta de etalonare medie s-a determinat prin metoda mediilor discontinue [14] iar intervalul de încredere a fost calculat din produsul $t.s_x$ unde t (student) este 4,30 la o probabilitate de 95%.

Sensibilitatea reacțiilor a fost găsită la 0,6 μg Au/cm³ pentru $[AuCl_4]^-$ și 0,4 μg/cm³ în cazul $[AuBr_4]^-$. Coeficienții molari de extincție sînt de asemenea foarte buni: 81 000 și respectiv 100 000.

Ordinea adăugării reactivilor este Au(III) acid, apă, colorant, benzen. Timpul de agitare a celor 2 faze nu mai are importanță dacă el depășește 1 min. Menținînd extractul organic în contact cu faza apoasă, în mediu ambiant și determinînd extincțiile pe durata a circa 48 ore, practic s-a constatat că după trecerea a 5 min de la separarea fazelor extractul este clar, stabil, și poate fi colorimetrat. Stabilitatea se menține peste 24 ore. De remarcat creșterea

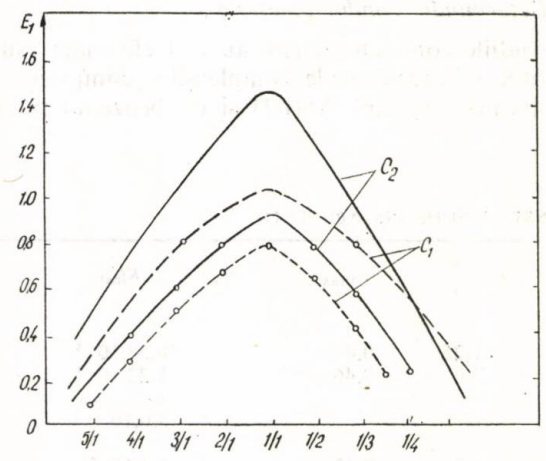


Fig. 5.

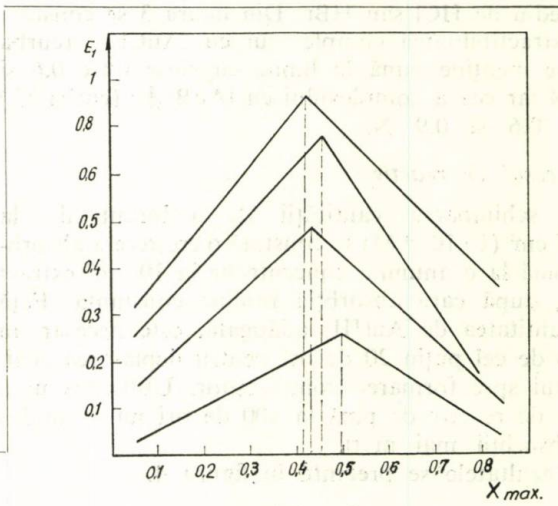


Fig. 6.

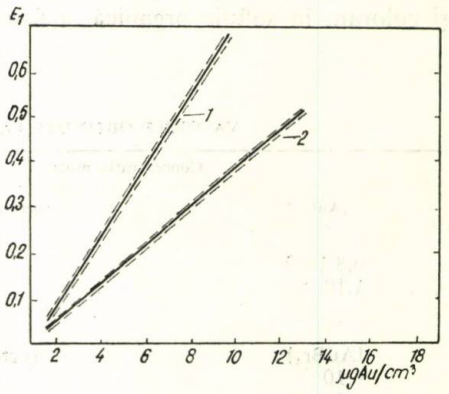


Fig. 7.

Tabelul 5

LIMITELE DE APLICABILITATE A LEGII LAMBERT-BEER

Combinația	μg Au/cm³	ε
(verde malachit⁺[$AuCl_4$]⁻)	10—100	5 700
(orto-verdenitral⁺[$AuCl_4$]⁻)	0,6—10	81 000
(orto-verdenitral⁺[$AuBr_4$]⁻)	0,6—2	100 000

puternică a stabilității soluțiilor organice față de cele ale verdelui malachit nesubstituit, care au o stabilitate de numai 5 min. Separarea fazelor imediat după agitare nu duce la o creștere apreciabilă a stabilității.

Interferența ionilor străini

S-a verificat interferența ionilor care dau combinații asemănătoare ale aurului, sau care în mod obișnuit însoțesc aurul în apele reziduale sau minereuri.

Reacția nu este deranjată de cantități moderate de Co, Ni, Zn, Cd, Ti, Cu, Ge, Pb, Ag, As.

Reacția este deranjată prin creșterea extincției, de Tl^{III}, Bi^{III}, Sb^{III} și prin scăderea extincției, de In^{III}, Fe^{III} la următoarele concentrații:

Tl (III) = 0,6 μg/cm³
In (III) = 3,5 μg/cm³
Bi (III) = 18,0 μg/cm³
Sb (III) = 25,0 μg/cm³
Fe (III) = 100,0 μg/cm³

Concluzii

Reacțiile colorantului bazic orto-verdenitral cu anionii complecși [$AuCl_4$]⁻ și [$AuBr_4$]⁻ sînt sensibile și reproductibile. Combinațiile formate se extrag bine în benzen, extractibilitatea fiind de peste 98%. Extractele benzenice au proprietăți bune spectrofotometrice, respectă legea Bouguer-Lambert-Beer în intervalul 0,6—2,0 μg Au/cm³ și sînt stabile peste 48 ore. Sensibilitatea reacțiilor și stabilitatea extractelor sînt la fel de bune în cazul utilizării Rodaminei B sau a Metilvioletului, reacțiile cu orto-verdenitral avînd avantajul unor selectivități spontane.

Prin eliminarea interferenței provocată în special de In, Tl, Sb, Bi, și Fe, reactivul studiat este indicat a fi folosit în determinarea urmelor de Au(III) în minerale, soluri sau ape reziduale.

Bibliografie

1. Mac Nalty, B. J. și Wollard, L. L., Anal. Chim. Acta, 13 1955, p. 154.
2. Onishi, H., Mikrochim, Acta, 9, 1959, p. 29
3. Ducret, L. și Maurel, H., Anal. Chim. Acta, 21, 1955, p. 74.
4. Constantinescu, Gh., Rev. Chim 26, nr. 3, 1975, p. 255.
5. Constantinescu, Gh., Rev. Roum. Chim., sub tipar.
6. Constantinescu, C. Separarea și determinarea Tl (III) cu coloranți bazici. Teză de doctorat, Univ. „Al. Cuza", Iași, 1974.
7. Pascal, P., Nouveau Traite de Chimie Minerale, III, Ed. Masson, Paris, 1957, p. 719.
8. Sanielevici, H. și Floru, L., Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților. Ediția II-a, Ed. didactică și pedagogică, 1971, p. 277.
9. Remy, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, II, Geset u. Portzig. Leipzig, 1961, p. 496.
10. Lastovschi, R. P. și Vainstein, I. I., Techniceskii analiz v proizvestv premejjtechnîch i craisitelei. Gosudarstvenoe naucinic technicescoe izdatelstve himiscescoi literaturî, Moscova, 1958.
11. Chow, A. și Beamish, F. E., Talanta, 10, 1963, p 883.
12. Furman, N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, Ed. Van Nostrand, New-York, 1962—1963.
13. Job, P., Ann. Chim. Franța, 9, 1928, p.113.
14. Liteanu, C., Volumetria, ediția IV-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973.

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A POLIACETATULUI DE VINIL CU GREUTATE MOLECULARĂ MARE

BREVET R.S.R. NR. 58192

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a poliacetatului de vinil cu greutate moleculară mare prin desfășurarea polimerizării în două faze, prima fază în bloc și cea de a doua în soluție, caracterizat prin aceea că efectuează prima fază de polimerizare în bloc la presiune mai scăzută decît presiunea atmosferică și anume între 500 și 560 mm Hg, în scopul menținerii unei temperaturi de reacție constantă.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— folosirea unei aparaturi tehnologice simple;

— obținerea unui polimer cu caracteristici superioare: masă moleculară ridicată și grad de ramificare redus;

— eliminarea unor operații greoaie, ca: centrifugare, mărunțire, dizolvare;

— posibilitatea reglării masei moleculare în funcție de timpul la care se face introducerea solventului și de cantitatea de solvent introdusă în mediul de reacție;

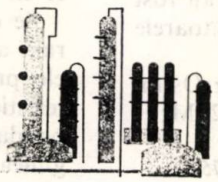
— polimerul obținut în acest fel constituie un material excelent pentru sinteza alcoolului polivinilic cu masă moleculară înaltă.

Dosar nr. 70.428
Data înregistrării: 07.04.1972
Data publicării: 25.03.1975

Int. Cl: C 08 F 3/56
Cl.: 39 c, 25/01
C.Z.U.: 678.7

Autori:
Ing. Mihai Dimonie
Ing. Mihai Corobea
Ing. Cristian Oprescu,
Aurel Amăriuței
Ing. Emil Dan
Ing. Ilie Obogeanu
Ing. Justin Rogoz,
Gh. Hubcă

Titular:
Combinatul chimic — Craiova



CORNELIU LAZĂR
MIHAI LUPU
GRIGORE POPA
CAROL CRISTESCU

Determinarea spectrofotometrică a osmiului în prezența platinei. XII*

D.C. 543.42.062:546.94

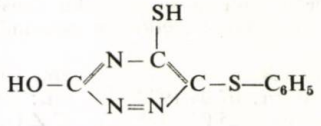
The colour reactions of osmium with 3-hydroxy-5-mercapto-6-(phenyl-mercapto)-1,2,4-triazine and 3-hydroxy-5-mercapto-6-(morpholyl-mercapto)-1,2,4-triazine described above are suitable for the spectrophotometric determination of osmium. The latter compound provides the most sensitive procedure so far available with this class of reagent.
The methods can be used for 1,6 — 48,0 μg Os/ml and 1,4 — 42,0 μg Os/ml at 450 nm and 420 nm respectively.

Chimia analitică a osmiului a preocupat foarte mulți cercetători. Contribuții importante în acest domeniu au fost aduse de B a r d o d e j [1], M a j u m d a r [2], B u s e v [3], care au introdus diverse clase de compuși organici ca reactivi analitici pentru osmiu.

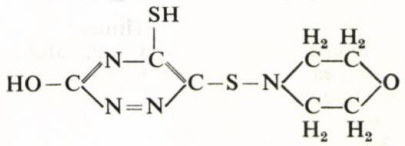
Mercaptotriazinele asimetrice substituite cu diverși radicali alifatici în poziția 6, s-au dovedit de asemenea reactivi sensibili pentru determinarea spectrofotometrică a osmiului.

Cercetări anterioare au scos în evidență influența pe care o are lungimea lanțului alifatic substituent, asupra poziției benzilor de absorbție, precum și asupra intensității acestora. De asemenea s-a scos în evidență influența substituentului alifatic asupra sensibilității reacțiilor [4].

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute în studiul influenței pe care o au diverși parametri asupra reacțiilor de culoare ale osmiului cu doi derivați și anume: 3-hidroxi-5-mercapto-6-(fenil-mercapto)-1, 2, 4-triazina (I) și 3-hidroxi-5-mercapto-6-(morfolil-mercapto)-1, 2, 4-triazina (II):



(I)



(II)

Partea experimentală

În scopul efectuării unor măsurători cantitative asupra absorbției produșilor colorați rezultați în urma reacției dintre osmiu și reactivii I și II, au fost preparate probe de lucru pornind de la următoarele soluții de bază:

— soluție de osmiu de concentrație 300 μg Os/ml obținută prin dizolvarea OsO_4 în NaOH 0,2 M;

— soluție alcoolică din reactivii I și II de concentrație 0,1%;
— soluție de acid sulfuric 20%;
— soluție de H_2PtCl_6 produs BDH;
— soluție de $PdCl_2$ produs BDH;
— soluție de $RhCl_3$ produs BDH;
— soluție de $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ produs Merk.

Modul de lucru. Probele supuse măsurătorilor de absorbție s-au preparat în baloane cotate de 25 ml. Pentru determinarea spectrului de absorbție s-au preparat probe conținînd 12 μg Os/ml, 2 ml soluție reactiv I sau II și 2 ml soluție de acid sulfuric. Influența concentrației reactivului asupra absorbției a fost studiată pe probe conținînd 12 μg Os/ml, peste care s-au adăugat cantități crescînde din soluțiile reactivilor și 2 ml H_2SO_4.

Studiul influenței concentrației acidului sulfuric asupra absorbției s-a făcut de asemenea pe probe conținînd 12 μg Os/ml peste care s-au adăugat 2 ml soluție reactiv și cantități variabile de H_2SO_4 20%.

Pentru verificarea legii Beer, peste cantități variabile din soluția de osmiu s-au adăugat 2 ml soluție reactiv și 2 ml H_2SO_4.

Influența elementelor străine asupra reacției s-a cercetat adăugînd probelor care conțin 12 μg Os/ml cantități variabile din soluția elementelor a căror influență a fost studiată, 2 ml soluție reactiv și 2 ml H_2SO_4. Toate probele au fost completate la semn cu alcool etilic.

Rezultate și discuții

Spectrul de absorbție. În figura 1 sînt reprezentate grafic spectrele de absorbție ale compușilor colorați rezultați în urma reacției osmiului cu reactivii I și II în mediu de H_2SO_4.

Se observă din această reprezentare că alura generală a celor două spectre este aceeași, fiecare dintre ele prezentînd o singură bandă de absorbție caracteristică. În cazul reacției osmiului cu primul reactiv, banda de absorbție caracteristică este situată la lungimea de undă de 450 nm. Substituirea radicalului

* Nota XI a apărut în Rev. Chim. 26, nr. 10, 1975.

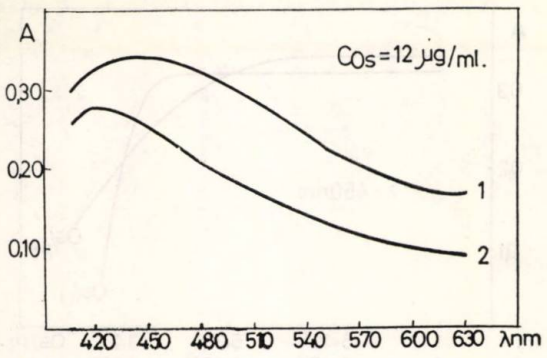


Fig. 1. Spectre de absorbţie:
1 — Os — I;
2 — Os — II

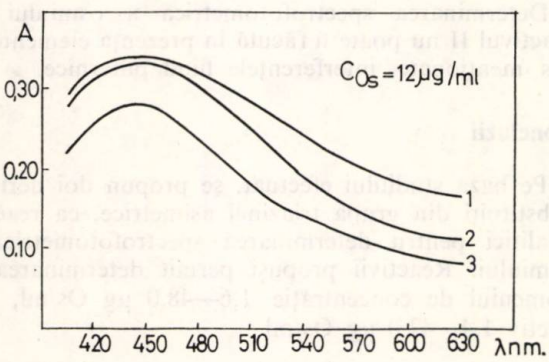


Fig. 2. Influenţa concentraţiei reactivului:
1 — C_R = 2,0 ml; *2* — C_R = 1,5 ml; *3* — C_R = 1,0 ml

fenil din reactivul I cu radicalul morfolil, atrage după sine o deplasare a benzii de absorbţie spre lungimi de undă mai mici, aceasta situîndu-se în cazul reacţiei Os-II la lungimea de undă de 420 nm.

a. Influenţa concentraţiei reactivului asupra spectrului de absorbţie. În figura 2 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale compuşilor coloraţi rezultaţi în urma reacţiei dintre osmiu şi reactivul I, în prezenţa unor cantităţi variabile de reactiv.

Se observă din reprezentare că la un adaos din soluţia reactivului I într-o cantitate mai mică de 2 ml, intensitatea maximă a culorii nu este atinsă. Adaosuri mai mari de 2 ml soluţie reactiv, nu aduc modificări asupra intensităţii absorbţiei. Din aceste motive, în toate probele preparate s-a adăugat un volum de 2 ml soluţie reactiv. Aceleaşi influenţe au fost constatate şi în cazul reacţiei osmiului cu reactivul II.

b. Influenţa acidităţii asupra spectrului de absorbţie. Studiindu-se influenţa pe care o are concentraţia acidului sulfuric asupra reacţiilor osmiului cu reactivii I şi II, s-au obţinut rezultatele reprezentate grafic în figura 3.

Se observă din această reprezentare că în cazul ambelor reacţii, concentraţia acidului are influenţe asupra spectrelor de absorbţie, modificînd atît poziţia benzilor de absorbţie cît şi intensitatea acestora. Curbele 1, 2, 3, redau influenţa pe care o are acidul sulfuric asupra spectrului de absorbţie al compusului colorat, rezultat în urma reacţiei osmiului cu reactivul I. Se constată din reprezentare că pe măsură ce cantitatea de acid sulfuric adăugată creşte, intensitatea benzii de absorbţie caracteristice creşte pînă la un adaos de 2 ml H_2SO_4 20%. La un adaos mai mare de acid sulfuric, nu se constată modificări ale intensităţii benzii de absorbţie. În acelaşi sens se constată o deplasare a poziţiei benzii de absorbţie caracteristice spre lungimi de undă mai mici, o dată cu creşterea adaosului de acid sulfuric. Banda de absorbţie situată la 450 nm în prezenţa a 2 ml H_2SO_4 20%, nu mai suferă nici o deplasare la adaosuri mai mari de acid.

Curbele 4 şi 5 înfăţişează modificarea spectrului de absorbţie al compusului colorat rezultat din reacţia osmiului cu reactivul II, în prezenţa unor cantităţi variabile de H_2SO_4. Şi în acest caz la adaosuri crescînde de H_2SO_4 pînă la 2 ml, se constată o creştere a intensităţii benzii de absorbţie, însoţită de o deplasare a acesteia spre lungimi de undă mai mici. Banda caracteristică ce apare în spectru la lungimea de undă de 420 nm în prezenţa a 2 ml acid, nu suferă alte modificări la adaosuri mai mari de acid. Este de subliniat de asemenea faptul că în cazul ambelor reacţii, cantităţi variabile de acid sulfuric adăugat, nu atrag după sine o scindare a benzilor de absorbţie caracteristice.

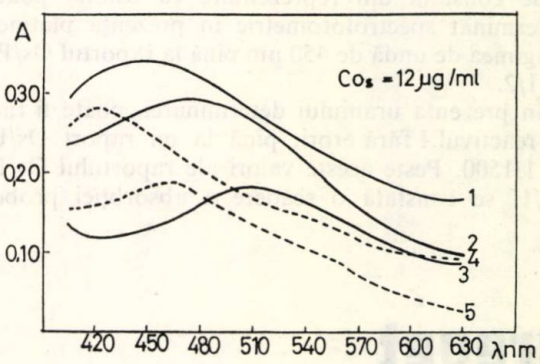


Fig. 3. Efectul acidităţii:
Reacţia Os — I:
1 — C_a = 2,0 ml; *2* — C_a = 1,0 ml; *3* — C_a = 0,5 ml.
Reacţia Os—II:
4 — C_a = 2,0 ml; *5* — C_a = 0,5 ml.

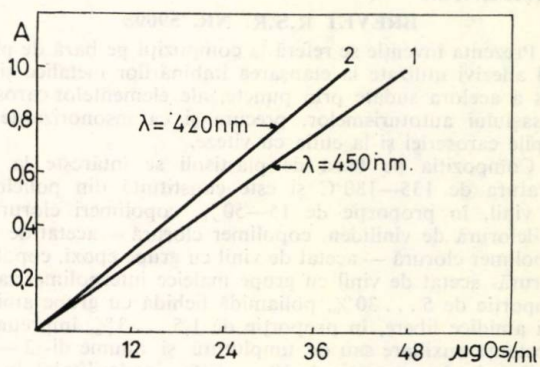


Fig. 4. Verificarea legii Beer-Lambert:
1 — Os — I;
2 — Os — II.

c. Influenţa timpului. În cazul ambelor reacţii, s-a constatat că intensitatea maximă a culorii se atinge după 5 min şi rămîne apoi constantă 24 de ore.

d. Influenţa concentraţiei în osmiu. Pentru ambele reacţii legea Beer-Lambert a fost verificată la lungimile de undă caracteristice celor două maxime de absorbţie şi anume la 450 nm pentru reacţia Os-I şi respectiv la 420 nm pentru reacţia Os-II. Rezultatele obţinute au fost reprezentate grafic în figura 4.

Se constată din acest grafic că absorbţia creşte proporţional cu concentraţia în osmiu, pe domeniul 1,6—48,0 μg Os/ml în cazul reacţiei Os-I şi are aceeaşi variaţie în domeniul 1,4—42,0 μg Os/ml pentru cazul reacţiei Os-II.

Raportul de combinare. Încercări de determinare a raportului de combinare prin metoda seriilor izomolare, nu au dus la rezultate concludente. Rezultatele obţinute sprijină presupunerea că echilibrele studiate sînt sisteme redox complicate care apar între reactiv şi osmiu în mediul de reacţie studiat.

Interferenţe. Datorită faptului că osmiul poate fi separat de majoritatea elementelor prin distilare oxidantă sub forma O_sO_4, s-a studiat doar influenţa pe care o au asupra reacţiilor unele metale platinice şi uraniul.

În cazul reacţiei osmiului cu reactivul I s-a constatat că prezenţa paladiului şi rodiului deranjează reacţia. În figura 5 este reprezentat grafic efectul pe care-l are asupra absorbţiei prezenţa platinei şi a uraniului.

Se constată din reprezentare că osmiul poate fi determinat spectrofotometric în prezenţa platinei la lungimea de undă de 450 nm pînă la raportul Os/Pt = = 1/2.

În prezenţa uraniului determinarea poate fi făcută cu reactivul I fără erori, pînă la un raport Os/U = = 1/1500. Peste aceste valori ale raportului Os/Pt şi Os/U se constată o scădere a absorbţiei probelor.

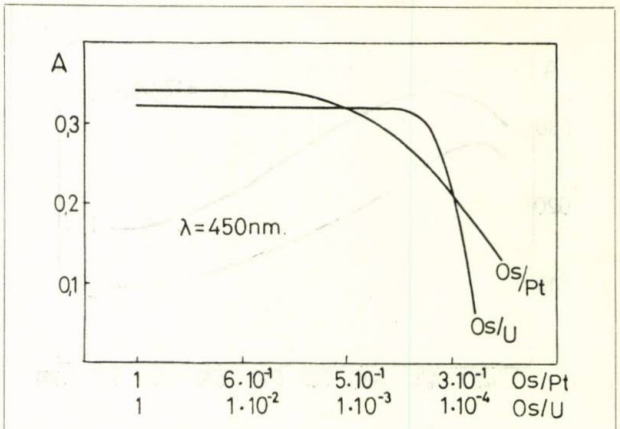


Fig. 5. Influenţa ionilor străini.

Determinarea spectrofotometrică a osmiului cu reactivul II nu poate fi făcută în prezenţa elementelor sus menţionate, interferenţele fiind puternice.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat, se propun doi derivaţi substituiţi din grupa triazinei asimetrice, ca reactivi analitici pentru determinarea spectrofotometrică a osmiului. Reactivii propuşi permit determinarea în domeniul de concentraţie 1,6—48,0 μg Os/ml, respectiv 1,4—42,0 μg Os/ml.

Bibliografie

1. Bardodej, Z. Chem. Listy **48**, 1955, p. 1870.
2. Majumdar, A. K., Sen Gupta, J. G., J. Indian Chem. Soc. **38**, 1961, p. 625
3. Bogdanovici, L. I., Busev, A. I., Ivanov, V. M. Vestn. Mosk. Univ. Khim. **12**, 1971, p. 197.
4. Popa, Gr., Lazăr, C., Lupu, M., Cristescu, C. Anal. Univ. Buc. **20**, 1971, p. 33.

* * *

brevet

COMPOZIŢIE PE BAZĂ DE PLASTISOLI PENTRU ETANŞAREA ÎMBINĂRILOR ŞI PENTRU ACOPERIRI ANTIFONICE

BREVET R.S.R. NR. 59098

Prezenta invenţie se referă la compoziţii pe bază de plastisoli adezivi utilizate la etanşarea îmbinărilor metalice şi mai ales a acelora sudate prin puncte, ale elementelor caroseriei şi saşiului autoturismelor, precum şi ca insonorizante sub aripile caroseriei şi la cutia cu viteze.

Compoziţia pe bază de plastisoli se întăreşte la temperatura de 135—180°C şi este constituită din policlorură de vinil, în proporţie de 15—50%, copolimeri clorură de vinilclorură de viniliden, copolimer clorură — acetat de vinil, copolimer clorură — acetat de vinil cu grupe epoxi, copolimer clorură- acetat de vinil cu grupe maleice interpolimerizate în proporţie de 5 . . . 30%, poliamidă lichidă cu grupe aminice, sau amidice libere, în proporţie de 1,5 . . . 3%, împreună cu substanţe auxiliare sau de umplutură şi anume di- 2 — etilhexiloftalat în proporţie de 10 . . . 12%, izodecilftalat în proporţie de 10 . . . 12%, ulei de floarea-soarelui epoxidat în proporţie de 1,5 . . . 2,7%, di- 2 — etilhexiladipat în proporţie de 3,5 . . . 3,7%, pentaclordifenil în proporţie de 0,5 . . . 0,1%, cretă în proporţie de 10 . . . 20%, carbonat de calciu precipitat în proporţie de 7 . . . 10%, carbonat de calciu şi magneziu în proporţie de 4 . . . 4,5%, silice coloidală în proporţie de 2 . . . 3%, mică în proporţie de 1 . . . 10%, compoziţia putînd conţine eventual dilaurat de dibutilstaniu în proporţie de 0,5 . . . 0,7%, stearat de butil în proporţie de 0,5 . . . 1%, sulfat de plumb tribazic în proporţie de 1,4 . . . 1,5%, şi ftalat de plumb dibazic în proporţie de 1,4 . . . 1,5%.

Proporţiile componenţilor sînt exprimate în greutăţi. Compoziţia prezintă o aderenţă ridicată şi se aplică cu pistoale tubulare la o presiune de 2—3 at.

Dosar nr. 74.491
Data înregistrării: 16.04.1973
Data publicării 18.08 1975
Int. cl.: C 09 J 7/04
Cl.: 22 i, 2

Autori:
Chim. Ortensia Brătulescu
Ing. Gitta Schenfeld
Ing. Constantin Robu
Petra Anghel

Titular:
Întreprinderea de lacuri şi vopsele „Policolor" — Bucureşti

DOINA TOLAN
NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI

Determinarea benzenului, a etilbenzenului și a stirenului din atmosferă, prin spectrometrie de absorbție în UV

D.C.543.422.6:547.532:547.538.141

Using the particularities of electronic spectra (200—350 nm) a method for determining benzene, ethylbenzene and styrene in the atmosphere was elaborated. The samples are taken with two microabsorbers, linked one after the other, in the ascendent branch beeing fixed a flass porous plate in order to get a better gas dispersion in the liquid. The yield of absorption is over 90%. In order to establish the concentration of the poluants, absorption lines and absorption coefficients for 243, 248 and 260 nm, were used.

Determinarea simultană în atmosferă a benzenului, a etilbenzenului și a stirenului prin metode colorimetrice [1] prezintă dificultăți datorită interferențelor care se produc, metodele menționate nefiind specifice pentru fiecare produs în parte. Datorită toxicității diferențiate a acestor trei compuși, cu concentrații maxime admise diferite, pentru fiecare (50 mg/m³ pentru benzen, 350 mg/m³ stiren și 400 mg/m³ pentru etilbenzen) [2], se impune cunoașterea exactă a concentrațiilor în care ele apar în unele locuri de muncă ale industriei de sinteză organică.

În lucrarea de față, utilizîndu-se particularitățile spectrelor electronice în U.V. (200—350 nm), a fost pusă la punct o metodă de determinare simultană a benzenului, a etilbenzenului și a stirenului din atmosferă. Pentru determinarea concentrațiilor poluanților menționați se folosesc benzile de absorbție ale acestora la lungimile de undă de 243, 248, și 260 nm (fig. 1).

Partea experimentală

Înregistrarea spectrelor electronice s-a făcut pe un spectrofotometru SP-800 Unicam, în domeniul 29×10^3—$52{,}6 \times 10^3 cm^{-1}$ (200—345 nm), utilizîndu-se cuve de cuarț cu grosimea stratului de 1 cm.

S-au studiat spectrele electronice ale celor trei hidrocarburi în următoarele intervale de concentrații pentru care legea lui Beer este respectată:

Benzen: 1—250 μg/ml;
Etilbenzen: 1—300 μg/ml;
Stiren: 0,10—10 μg/ml.

Toate probele s-au lucrat în alcool etilic absolut.

Determinarea concentrațiilor se bazează pe legea absorbției, particularizată la situația în care există trei componenți de dozat, cu trei benzi de absorbție care interferă, respectiv:

$$A_{243\ nm} = K_B X_1 + K_{EB} X_2 + K_S X_3;$$

$$A_{248\ nm} = K'_B X_1 + K'_{EB} X_2 + K'_S X_3;$$

$$A_{260\ nm} = K''_B X_1 + K''_{EB} X_2 + K''_S X_3.$$

unde:

K_B, K'_B, K''_B sînt coeficienții de absorbție ai benzenului la 243, 248 și 260 nm.
K_{EB}, K'_{EB}, K''_{EB} — coeficienții de absorbție ai etilbenzenului la 243, 248 și 260nm.
K_S, K'_S, K''_S — coeficienții de absorbție ai stirenului la 243, 248 și 260 nm.
X_1, X_2, X_3 — concentrațiile benzenului, a etilbenzenului și a stirenului.

Pentru determinări practice absorbanțele ($A_{243,\ 248\ și\ 260}$) se citesc direct la aparat.

Întrucît aditivitatea absorbanțelor nu este foarte riguros respectată, nu s-a lucrat cu coeficienții de absorbție stabiliți teoretic ci s-au obținut practic utilizîndu-se probe de concentrații cunoscute în benzen, etilbenzen și stiren. Valorile acestora sînt prezentate în tabelul 1.

Cu acești coeficienți au fost verificate probe sintetice de concentrații cunoscute în benzen, etilbenzen și stiren. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Eroarea relativă se situează în cazul benzenului între 1 și 5%, cu o valoare medie de 2,86%; în cazul etilbenzenului între 0,4 și 6%, cu o valoare medie de 2,9%; în cazul stirenului între 0 și 5% cu o valoare medie de 2,13.

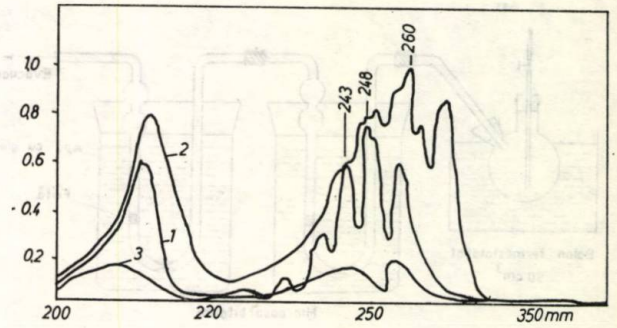


Fig. 1. Spectrele electronice în domeniul 200—350 nm.
1 — ale benzenului; *2* — ale etilbenzenului; *3* — ale stirenului.

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE AI BENZENULUI, AI ETILBENZENULUI ȘI AI STIRENULUI

Hidrocarbura	K, l/g.cm		
	243 nm	248 nm	260 nm
Benzen	0,290	0,929	0,932
Etilbenzen	1,878	2,510	2,840
Stiren	154,970	162,442	91,614

În prezenta lucrare s-au ales ca vase de recoltare microabsorbitoarele din comerț, care permit utilizarea unui volum mic de lichid de reținere, realizîndu-se în acest fel o concentrație convenabilă de poluanți în soluție, prin trecerea unui volum mai mic de aer și corespunzător unei perioade de timp mai scurte.

Datele din literatură [4] indică pentru aceste vase niște randamente de absorbție foarte scăzute, valoarea medie fiind de 30%.

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE ÎN CAZUL UNOR PROBE SINTETICE DE BENZEN, DE ETILBENZEN ȘI DE STIREN

Proba	Benzen, μg/ml		Eroarea relativă, %	Etilbenzen, μg/ml		Eroarea relativă, %	Stiren, μg/ml		Eroarea relativă, %
	introdus	găsit		introdus	găsit		introdus	găsit	
1	50	49,5	1	50	49,8	0,4	2	2	—
2	25	24,3	2,8	50	51	2	3	3,1	3,3
3	10	9,8	2	25	24,2	3,2	1	0,95	5
4	5	5,2	4	15	15,5	3,3	0,75	0,78	4
5	10	9,7	3	5	4,8	4	0,50	0,50	—
6	20	20,5	2,5	5	5,3	6	5	5,05	2
7	5	5,1	2	20	19,5	2,5	1	1	—
8	5	5,15	3	10	10,3	3	5	5,1	2
9	15	15,5	3,3	15	14,5	3,3	2	2,08	4
10	10	9,5	5	15	15,2	1,3	10	10,1	1

Aplicînd testul t (al lui Student) la aceste probe, la pragul de semnificație $\alpha = 0,05$, s-au obținut următoarele valori:

— pentru benzen $t = 0,18 < 2,262$;

— pentru etilbenzen $t = 0,058 < 2,262$;

— pentru stiren $t = 0,459 < 2,262$.

(2,262 — reprezintă valoarea critică a distribuției).

Calculele s-au efectuat pe un calculator de birou Hevulett — Packard cu programul înregistrat pe cartele magnetice, timpul consumat fiind sub 1 min.

Ca durată metoda nu depășește 30 min și conform clasificării convenționale din chimia analitică, se încadrează la metode de mică durată.

Recoltarea probelor din atmosferă

Se cunoaște că o reținere de 100% a poluanților din atmosferă este practic foarte greu de realizat. O eficiență a vaselor de reținere de peste 75%, se consideră în general ca satisfăcătoare, cu condiția ca randamentul de absorbție să fie reproductibil și bine stabilit [3].

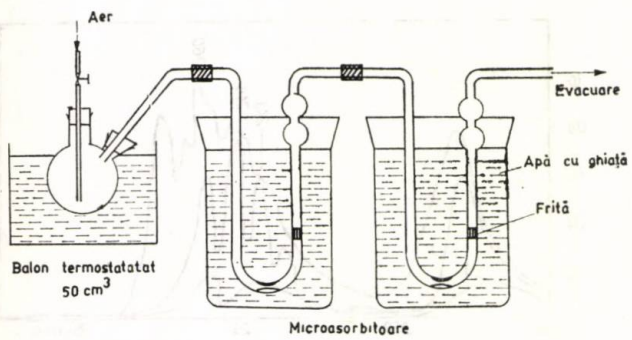


Fig. 2. Instalație pentru prepararea amestecurilor gazoase etalon.

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA RECOLTĂRI DE BENZEN CU MICROABSORBITOARE CU ȘI FĂRĂ FILTRU DE STICLĂ

Proba	Microabsorbitoare fără filtru			Microabsorbitoare cu filtru		
	benzen, μg/ml (V = 0,05 l/min)		randament, %	benzen, μg/ml (V = 0,150 l/min)		randament, %
	introdus	găsit		introdus	găsit	
1	50	24	48	50	38	76
2	50	27	54	50	35	70
3	70	33	47	70	54	77
4	70	35	50	70	58	82
5	80	45	55	80	61	75
6	100	49	49	100	82	82

În încercările făcute în laborator prin recoltarea cu un microabsorbitor, a unor cantități cunoscute de benzen, la viteza de aspirație de 0,05 l aer/min, în 5 ml. alcool absolut, s-a obținut o medie a randamentului de absorbție de 53%. În scopul îmbunătățirii acestui randament prin mărirea suprafeței de contact între gazul de absorbit și lichidul absorbant, s-a montat pe ramura ascendentă a vasului, la 2 cm de la curbură o frită din sticlă, cu grosimea de 2 mm și diametrul porilor de 90—150 μ (G_1). Prin aceste transformări valoarea medie a randamentului de reținere a vasului a crescut pînă la 77% (tabelul 3).

Pentru a stabili debitul optim de trecere a aerului prin vasele studiate, s-au făcut încercări între 0,050—0,300 l/min.

Debitul cel mai convenabil s-a găsit a fi cel de 0,150 l/min, valoare la care nu se formează cilindri de gaz și nici bule de gaz liber, la o distanță mai mică de 10—15 mm, de frita de sticlă, fenomene care ar reduce suprafața de contact gaz — lichid.

Lucrările menționate s-au realizat în instalația din figura 2.

Tabelul 4

REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA RECOLTAREA UNOR AMESTECURI GAZOASE ETALON DE BENZEN, DE ETILBENZEN ȘI STIREN (VITEZA 0,150 l/min)

Proba	Benzen, μg/ml		Randament, %	Etilbenzen, μg/ml		Randament, %	Stiren, μg/ml		Randament, %
	introdus	găsit		introdus	găsit		introdus	găsit	
1	10	9	90	18	16,1	88,8	0,50	0,45	90
2	25	22,7	91	25	23	92	0,80	0,72	90
3	35	31,6	90,5	43	39,2	91	1	0,885	88,5
4	52	47,1	92	56	52	93	1,7	1,55	91
5	140	124,6	89	140	126	90	2,5	2,37	95
6	158	147	93	161	146,5	91	3	2,73	91
7	175	156,1	89	185	168	91	4,9	4,2	87
8	200	176	88	200	190	95	7	6,65	95
9	210	199	95	250	225	90	8,6	7,9	92
10	250	227,5	91	300	276	92	10	9,2	92

Ca substanță de control s-a folosit benzenul, substanță cu punct de fierbere relativ coborît (80°C), care nu se descompune prin încălzire, obținîndu-se un amestec de benzen în aer cu o concentrație cunoscută și ușor de determinat prin spectrometrie în UV.

Benzenul s-a măsurat volumetric cu o microseringă dozatoare. Recipientul cu benzen precis măsurat s-a introdus într-o baie încălzită la 100°C. Prin sistem s-a trecut un volum de aer de 3—5 l, suficient pentru o antrenare cantitativă a benzenului din balonul încălzit.

În scopul verificării metodei propuse pentru determinarea simultană a benzenului, a etilbenzenului și a stirenului din aer, s-au preparat din aceste substanțe amestecuri gazoase etalonate în modul prezentat mai sus, pentru benzen.

Recoltarea s-a făcut în două microabsorbitoare prevăzute cu frită, legate în serie, conținînd cîte 5 ml alcool absolut. Viteza de recoltare a fost de 0,150 l aer/min. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Temperatura de încălzire a amestecului nu a depășit 40—50°C, pentru a nu se produce reacții de oxidare sau polimerizare termică a stirenului.

În aceste condiții de lucru s-a obținut un randament mediu de reținere a produșilor gazoși din aer de 91%.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă rapidă pentru determinarea benzenului, a etilbenzenului și a stirenului, folosind pentru recoltarea probelor din aer două microabsorbitoare prevăzute cu frită de sticlă, legate în serie, care permit atingerea unui randament de reținere de 91%.

Pentru determinarea cantitativă s-a utilizat spectrometria de absorbție în UV, folosind lungimile de undă de 243, 248 și 260 nm.

Eroarea metodei determinată cu ajutorul testului *t* (Student), se încadrează în limitele admise pentru metodele de analiză a aerului din zonele industriale.

Bibliografie

1. * * * Metode de investigare în sectorul de igienă a muncii. Ministerul Sănătății, 1969.
2. * * * Ordin al Ministerului Muncii Nr. 14/ian. 1975 și al Ministerului Sănătății nr. 31 din ian. 1975.
3. Stern, A., Air Pollution, vol. II. 1968, pag. 7
4. Ichim, I. și Răileanu L., Un nou aparat de captare a gazelor ce poluează atmosfera, cu randament de absorbție ridicat. Lucrare prezentată la „Simpozionul de poluare a atmosferei" — Hunedoara, dec. 1972.

* * *

brevet

MATERIAL PLASTIC STERILIZABIL, ATOXIC ȘI APIROGEN

BREVET R.S.R. NR. 58022

Invenția se referă la un material plastic, sterilizabil, atoxic și apirogen pe bază de policlorură de vinil, constituit din 65 părți policlorură de vinil, 19 — 32 părți diizooctilftalat, 0 — 13 părți polisebacat, 3 — 5 părți ulei vegetal epoxidat, 0,65 — 1,5 părți săpunuri de calciu — zinc, singure sau în amestec cu rășini epoxidice.

Materialul plastic, conform invenției, prezintă avantajul de a fi flexibil și rezistent la șocuri, putînd fi utilizat pentru confecționarea de recipiente și tubulatură folosite la perfuzarea sîngelui, plasmei sanguine sau soluțiilor terapeutice perfuzabile.

Dosar nr. 70.427
Data înregistrării: 07.04.1972
Data publicării: 25.12.1974
Int. Cl.: C 08 f 29/18
Cl.: 39 b, 22/06
C.Z.U.: 678.76

Autori:
Ing. Neuman Goldenberg
Ing. Erika Solomovici

Titular:
Întreprinderea de medicamente, București

RICHARD F. PAPE
NICOLAE PROȘTEANU

Dozarea potențiometrică în mediu neapos a acidului dimetilmalonic și a acidului azotic în amestec

D.C.543.257.1:546.175–323

A potentiometric titration method, rapid and reproductible, with alkaline hydroxide in non-aqueous solvent medium, a mixture of isopropylic alcohol – toluene has been worked out for the simultaneous determination of azotic acid and dimethylmalonic acid.

Analiza diferiților produși care conțin amestecuri de acizi anorganici și organici are o mare importanță practică. Un interes deosebit îl prezintă analiza amestecurilor de acizi organici și acid azotic.

Astfel de amestecuri se formează în timpul procesului de obținere a acizilor dicarboxilici prin oxidarea hidroxiacizilor de către acidul azotic. În aceste procese se formează produși intermediari și diferite amestecuri de acid azotic cu acizi dicarboxilici sau hidroxiacizi.

Metodele de analiză cunoscute pentru astfel de amestecuri sînt de lungă durată, greoaie și nu duc întotdeauna la rezultate precise. În ultimul timp se utilizează pe scară largă, metodele de titrare în medii neapoase.

Cu ajutorul titrării potențiometrice pot fi determinate rapid și cu o precizie destul de mare, amestecurile de acizi anorganici și organici. Ca dizolvanți potriviți se pot folosi alcool metilic, metiletilcetonă, clorură de metilen, acetonă, alcool izopropilic etc., [1].

Multe amestecuri de acizi anorganici și organici sau acizi bibazici, care prezintă doar un salt în mediu apos, dau două sau mai multe salturi puternic pronunțate în diferiți solvenți neapoși.

Procedeele practice pentru efectuarea unor astfel de titrări în mediu neapos au fost publicate de către Harlow și Wyld [2, 3] Fritz [4], Streuli [5], Van der Hejde și Dahmen [6, 7], Cundiff și Marcunas [8] și Lykken, Porter, Ruliffson și Tuemmler [9].

Partea experimentală

În lucrarea de față, pornind de la necesitatea dozării concomitente a acidului azotic și a acidului dimetilmalonic (ADM) în cadrul procesului de obținere a acizilor dialchilmalonici prin oxidarea unor dioli cu acid azotic se prezintă o metodă de analiză potențiometrică pentru dozarea acestor componente în amestec.

S-a lucrat cu un titrator automat tip O.P. 506, produs de firma Radelkis, prevăzut cu electrod de sticlă combinat cu electrod de referință Ag/Ag. Cl., tip O.P.-80—71—1/A.

Ca solvent a fost folosit un amestec de izopropil-alcool-toluen 1:1.

Alegerea solventului s-a făcut după un număr de încercări cu următorii solvenți: alcool metilic, clorură de metilen, acetonă, alcool izopropilic și amestec de alcool izopropilic-toluen. Rezultatele cele mai bune au fost obținute cu amestec de alcool izopropilic-toluen.

Titrarea a fost efectuată cu o soluție etanolică de KOH 0,5 N.

În lucrare s-au folosit amestecuri etalon obținute atît din ADM produs de firma Wacker Chemie cît și sintetizat în laborator și HNO_3 p.a. în diferite proporții. A fost măsurată f.e.m. în funcție de ml titrant adăugat și s-au trasat curbele de titrare potențiometrice.

Curbele de titrare potențiometrice ale etalonului prezintă 3 salturi (fig. 1):

— un salt de potențial, corespunzător neutralizării HNO_3 cu punctul de echivalență la + 270 mV;

— un salt de potențial corespunzător primei trepte de neutralizare a ADM cu punct de echivalență la + 80 mV;

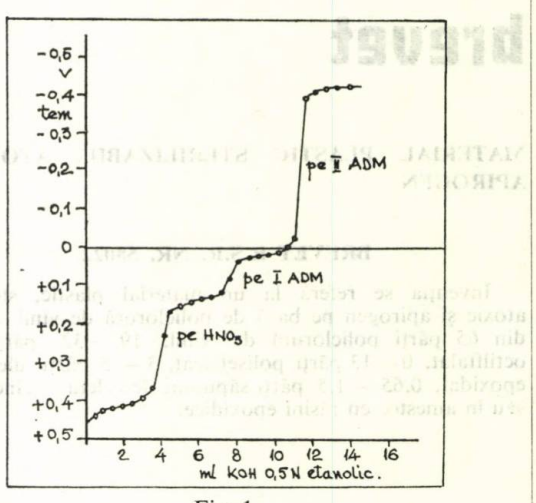


Fig. 1.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE

Componenta	Proba 1			Proba 2			Proba 3			Proba 4			Proba 5		
	cîntărit, g	determinat, g	eroare %	cîntărit, g	determinat, g	eroare, %	cîntărit, g	determinat, g	eroare, %	cîntărit, g	determinat, g	eroare, %	cîntărit, g	determinat, g	eroare, %
Acid dimetilmalonic	0,2635	0,2648	+0,5	0,2735	0,2742	+0,355	0,2733	0,2720	−0,475	0,2485	0,2476	−0,363	0,2547	0,2567	+0,8
Acid azotic	0,068	0,07	+2,9	0,068	0,067	−1,47	0,136	0,1345	−1,1	0,136	0,1352	−1,32	0,136	0,134	−1,48

— un salt de potențial, corespunzător celei de a doua trepte de neutralizare a ADM cu punct de echivalență — 200 mV.

Din datele experimentale de verificare a metodei a rezultat că eroarea relativă a determinării acidului dimetilmalonic este ± 0,5% și a acidului azotic de ± 2%.

Modul de lucru

Reactivi

— solvent pentru titrare: toluen 500 ml, alcool izopropilic 500 ml

— soluție etanolică de hidroxid de potasiu 0,5 N

Aparatură

— *p*H-metru cu electrod de sticlă și electrod de referință, calomel sau Ag (Ag Cl) sau electrod combinat

— biuretă de 10 ml

— vas de titrare, capacitate 250 ml

— agitator magnetic

Procedeu

Din substanța de analizat se cîntăresc cu precizie 200—600 mg. În vasul de titrare, se adaugă 100 ml solvent de titrare și pornind agitarea se titrează cu KOH etanolic 0,5 N pînă la punctele de echivalență stabilite din curba de titrare pentru etalon/(end point).

Calculul pentru concentrația acizilor:

$$\%HNO_3 = \frac{n \cdot f \cdot 3{,}15}{G}$$

$$\%ADM = \frac{(n_{tot} - n) \cdot 3{,}3}{G}$$

în care:

n este ml KOH etanolic 0,5 N folosiți la titrarea HNO_3;

n_{tot} — n = ml KOH etanolic 0,5 N folosiți la titrarea ADM, pînă la al doilea punct de echivalență;

f — factorul soluției 0,5 N de KOH etanolic;

G — greutatea probei luate în lucru g;

3,3 — echivalentul pentru ADM;

3,15 — echivalentul pentru HNO_3.

Concluzii

Determinarea cantitativă a acidului dimetilmalonic și azotic în amestec, se poate realiza cu rezultate bune și reproductibile, folosind metoda de titrare potențiometrică în solvenți neapoși (amestec de alcool izopropilic-toluen).

Metoda ar putea fi aplicabilă în afara controlului de fabricație pentru obținerea acidului dimetilmalonic, și la alte procese similare folosind acid azotic ca agent de oxidare, cum este de exemplu obținerea acidului adipic etc.

Bibliografie

1. Tuwari, R. D., Sharma, I. P., Z. Anal. Chem. 195, 1963, p. 267.
2. Harlow, G. A. și Wild, G. E. A., Anal. Che. 30, 1958, p.69.
3. Harlow, G. A, și Wyld, G. E. A., Chem. 34, 1962, p. 172.
4. Fritz, J. S. Anal. Chem. 24, 1952, p. 674.
5. Streuli, C. A. Anal. Chem. 28, 1956, p.130.
6. Van der Hejde, H. B. și Dahmen, E. A. M. F. Anal. Chem, 28, 1957, p. 378.
7. Van der Hejde, H. B. Anal. Chem. 17, 1957, p. 512.
8. Cundiff, R. H. și Markunas, P. C. Anal. Chem. 28, 1956, p.792.
9. Lykken, L., Porter, P., Ruliffson, H. D. și Tuemmler, F. D. Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 16, 1966, p.219.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A POLICLORURII DE VINIL FOSFORILATA

BREVET R.S.R. NR. 58824

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a policlorurii de vinil fosforilată.

Procedeul, conform invenției, asigură obținerea compușilor fosforilați, prin aceea că se supune fosforilării oxidative policlorura de vinil, prin aducere în contact cu $PbCl_3$, care servește și ca mediu de reacție, în prezență de oxigen, menținînd temperatura în limitele de 30—50°C, prin reglarea debitului de oxigen.

Dosar nr. 71126 Int. Cl.: Co8 F 3/30
Data înregistrării: 02.06.1972 Cl.: 39 c, 25/01
Data publicării: 30.06.1975

Autori: Titular:
Chim. Florin-Neculai Popescu Institutul de chimie
Ing. Elena-Simona Percec macromoleculară „Petru Poni" — Iași

ELENA HOPÎRTEAN
EUGENIA ŞTEFĂNIGĂ
CANDIN LITEANU
IULIANA GUSAN

Electrozi-membrane lichizi. Realizarea şi caracterizarea electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv

D.C. 543.25

The results obtained in working out and characterizing the liquid nitrate-selective membrane-electrode having as active electrodic component PPh_4Br in tetrachlorethane solvent are given. The influence of the solvent on the behaviour of PPh_4Br as a nitrate-sensitive electrodic component has been studied. The electrode achieved from tetrachlorethane +0.2% PPh_4Br displayed the best behaviour having as against the nitrate a linear answer with a slope of 56 mV in the concentration interval $10^{-1} - 1.5 \times 10^{-4}$ M (J=0.15 M achieved with Na_2SO_4). The selectivity range of the electrodes obtained from PPh_4Br in the benzilic alcohol, nitrobenzene and tetrachlorethane solvents has also been established.

Electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv a fost studiat pentru prima dată în 1967 [1]. Electrozii lichizi nitrat-selectivi realizaţi în continuare au folosit drept component electrodic activ sare cuaternară de amoniu [2—8], de fosfoniu [9, 10] sau nitrat de nitron [11]. Membrana lichidă este constituită din soluţia componentului electrodic activ într-un solvent organic adecvat [2—11]. Se semnalează utilizarea policlorurii de vinil [12] şi a pulberii de grafit [13] în calitate de suport pentru imobilizarea schimbătorului de ioni lichid Orion 92—07—02. Se cunoaşte de asemenea şi electrodul nitrat-selectiv de tipul fir metalic acoperit [14].

Dintre aplicaţiile practice ale electrodului lichid nitrat-selectiv fac parte: determinarea nitratului în apă [15, 16], în plante şi în sol [17], determinarea acidului azotic în soluţiile de nitrare [18].

Lucrarea de faţă cuprinde rezultatele obţinute în elaborarea electrodului lichid nitrat-selectiv, utilizînd drept component electrodic activ bromura de tetrafenilfosfoniu (PPh_4Br) în solvent tetracloretan, iar ca suport frita de sticlă G_4 hidrofobizată.

Partea experimentală

Electrodul lichid NO_3^--selectiv s-a obţinut prin îmbibarea porilor fritei de sticlă G_4 hidrofobizată (⌀ = = 12 mm) de la capătul unui tub de sticlă (l = 12 cm) cu soluţia bromurii de tetrafenilfosfoniu (PPh_4Br) în tetracloretan sau nitrobenzen. Soluţia schimbătorului de ioni lichid serveşte şi ca soluţie internă. Pentru preluarea potenţialului din soluţia internă organică s-a utilizat electrodul saturat de calomel (ESC) sau un fir de platină.

Măsurătorile de potenţial s-au făcut cu *p*H-metrul MV-85 (precizie ± 1 mV) prin determinarea f.e.m. a următoarei celule electrochimice:

Pt (ESC)	Soluţia internă organică	Membrana lichidă	Soluţia test	ESC

S-a lucrat la temperatura camerei iar citirile s-au făcut în condiţii de neagitare la echilibru.

Reactivii utilizaţi au fost de puritate *p.a.* Soluţiile standard s-au preparat la tărie ionică constantă (J = 0,15 M realizată cu Na_2SO_4, respectiv J = 0,1 M, realizată cu citrat disodic), prin diluţii succesive dintr-o soluţie stoc de $NaNO_3$ 1 M.

Rezultate şi discuţii

În vederea elaborării electrodului a fost testată comportarea faţă de nitrat a PPh_4Br în următorii solvenţi: cloroform, dicloretan, alcool benzilic, nitrobenzen şi tetracloretan. În cadrul fiecărui solvent s-au realizat următoarele concentraţii de bromură de tetrafenilfosfoniu: 0,04%, 0,2% şi 1%.

În figura 1 se redau funcţiile electrodice pentru nitrat (J = 0,1 M realizată cu citrat disodic) obţinute cu electrozii avînd ca solvenţi: cloroform, dicloretan, alcool benzilic, tetracloretan, avînd concentraţia optimă 0,2% PPh_4Br şi, respectiv nitrobenzen cu 1% PPh_4 Br.

În cazul solvenţilor dicloretan şi tetracloretan s-a preluat potenţialul din soluţia internă cu fir de platină. În tabelul 1 este trecută sensibilitatea electrozilor şi intervalul de concentraţie al răspunsului liniar.

Rezultă că utilizarea cloroformului ca solvent conferă o comportare nesatisfăcătoare electrodului şi că cel mai bun rezultat s-a obţinut cu solventul tetracloretan. Aşadar tetracloretanul poate constitui pentru electrozii-membrane lichizi, un solvent superior celor uzual folosiţi: nitrobenzen sau dicloretan.

S-a testat apoi influenţa *p*H-ului asupra comportării faţă de nitrat a electrozilor avînd solvenţi diferiţi. În figura 2 sînt trecute rezultatele obţinute în cazul electrozilor cu alcool benzilic şi tetracloretan. Se constată o puternică influenţă a *p*H-ului asupra comportării electrodice a membranei din alcool benzilic + + PPh_4Br · La *p*H = 13 (curba *3*) electrodul îşi

Tabelul 1

COMPORTAREA ELECTRODICĂ FAȚĂ DE NITRAT A PPh_4Br ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI ORGANICI; J = 0,1 M REALIZATĂ CU CITRAT DISODIC

Electrodul	Interval concentrație NO_3	Panta, mV
PPh_4Br 0,2% în tetracloretan	$10^{-1}-1{,}2\cdot10^{-4}$M	55,5
PPh_4Br 1,0% în nitrobenzen	$10^{-1}-5\cdot10^{-4}$M	53,0
PPh_4Br 0,2% în alcool benzilic	$10^{-1}-8\cdot10^{-4}$M	53,0
PPh_4Br 0,2% în dicloretan	$10^{-1}-5\cdot10^{-4}$M	50,0
PPh_4Br 0,2% în cloroform	$10^{-1}-10^{-2}$M	40,0

pierde complet sensibilitatea față de nitrat. Are loc probabil trecerea alcoolului benzilic în benzilat de sodiu cel puțin la interfața fază organică — fază apoasă, care blochează funcționarea electrodului.

Electrodul realizat cu solvent tetracloretan posedă aceeași sensibilitate (55 mV) și același interval de concentrație al răspunsului liniar (10^{-1}— 10^{-4} M) la pH = 1,5 și la pH = 6. La pH = 13 răspunsul față de nitrat își menține sensibilitatea (55 mV), dar are loc o ușoară restrîngere a domeniului liniar.

S-a testat în continuare, funcția electrodică pentru nitrat în prezența anionilor frecvent întîlniți în sol: CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-}. În acest scop soluțiile standard de nitrat s-au preparat prin diluții succesive din soluția stoc de $NaNO_3$ 1 M cu soluții 10^{-1} de Na_2CO_3, Na_3PO_4, Na_2SO_4 și respectiv cu $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ și $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, soluții în care fiecare din cei doi componenți era în concentrație de 5.10^{-2}M. S-au preparat de asemenea soluții standard de nitrat pe un fond de următoarea compoziție complexă: Na_2SO_4 5.10^{-3}M, Na_2CO_3 5.10^{-3}M, $NaHCO_3$ 2.10^{-2}M, Na_3PO_4 5.10^{-3}M, NaH_2PO_4 2.10^{-2}M, Na_2HPO_4 5.10^{-3}M.

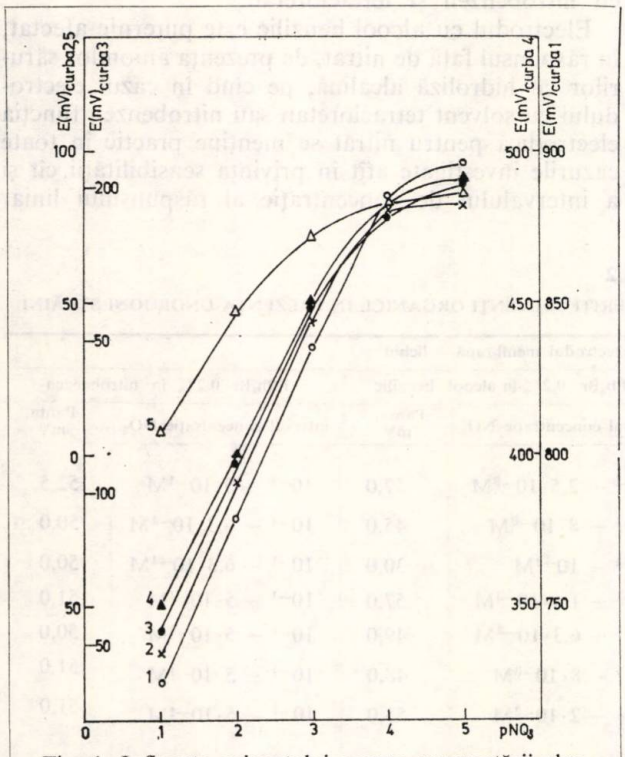


Fig. 1. Influența solventului asupra comportării electrodice față de nitrat a PPh_4Br (J = 0,1 M realizată cu citrat disodic):
1 — tetracloretan; *2* — nitrobenzen; *3* — alcool benzilic; *4* — dicloretan; *5* — cloroform.

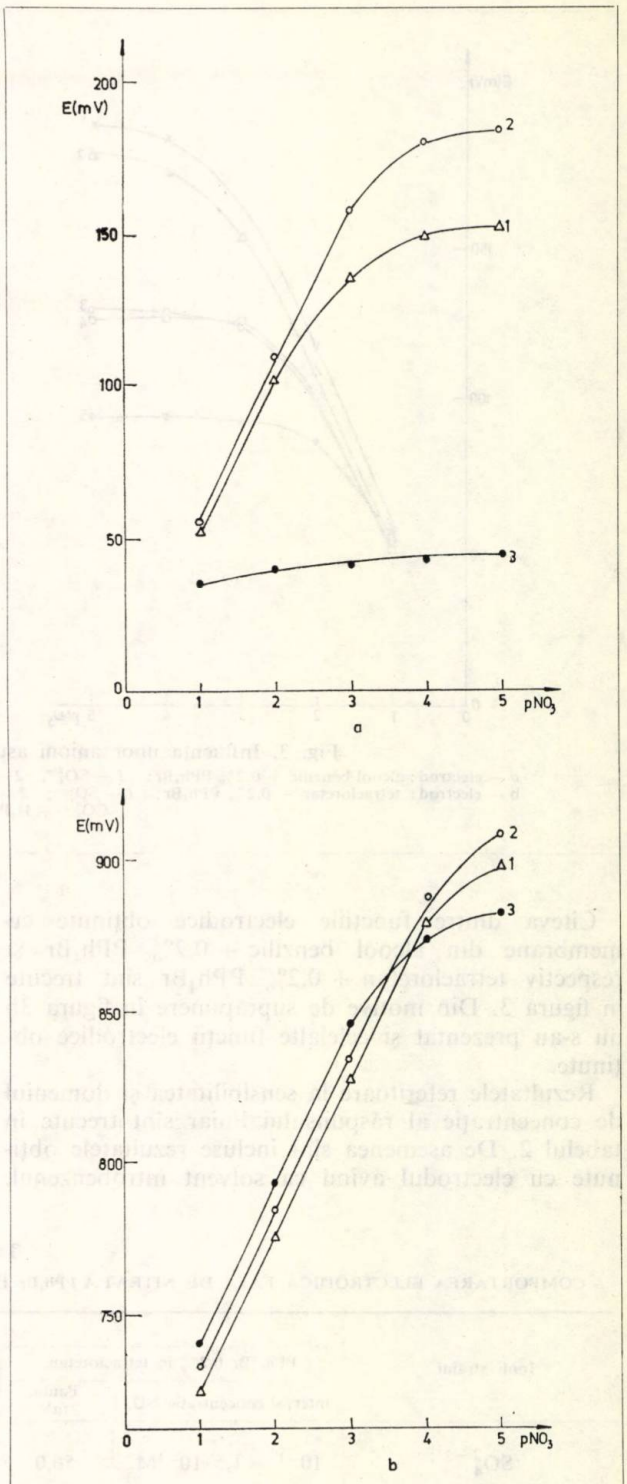


Fig. 2. Influența pH-ului asupra funcției electrodice pentru nitrat:
a — electrod alcool benzilic + 0,2% PPh_4Br; *b* — electrod tetracloretan + 0,2% PPh_4Br; *1* — pH = 1,5 (H_2So_4); *2* — pH = 6 (Na_2So_4); *3* — pH = 13 (NaOH).

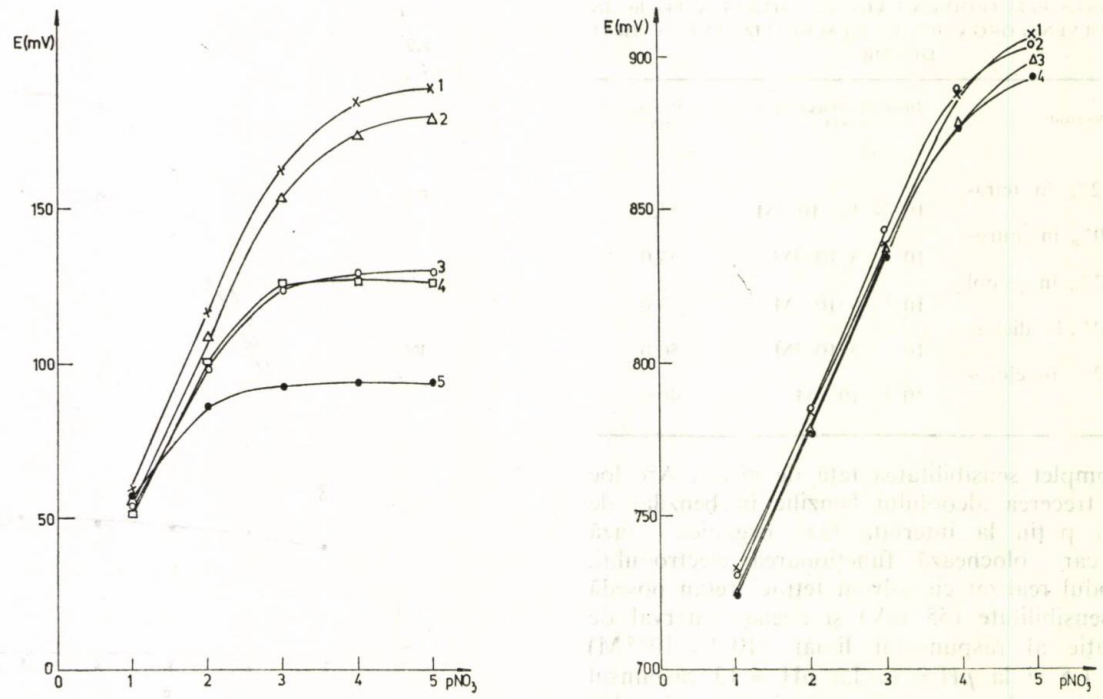


Fig. 3. Influenţa unor anioni asupra funcţiei electrodice pentru nitrat:
a — electrod: alcool benzilic + 0,2% PPh_4Br: *1* — SO_4^{2-}, *2* — $H_2PO_4^-$ + HPO_4^{2-}; *3* — CO_3^{2-}; *4* — HCO_3^- + CO_3^{2-}; *5* — PO_4^{3-},
b — electrod: tetracloretan + 0,2% PPh_4Br; *1* — SO_4^{2-}; *2* — HCO_3^- + CO_3^{2-}; *3* — $H_2PO_4^-$ + HPO_4^{2-}; *4* — SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-} + $H_2PO_4^-$ + HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}.

Cîteva dintre funcţiile electrodice obţinute cu membrane din alcool benzilic + 0,2% PPh_4Br şi respectiv tetracloretan + 0,2% PPh_4Br sînt trecute în figura 3. Din motive de suprapunere în figura 3b nu s-au prezentat şi celelalte funcţii electrodice obţinute.

Rezultatele referitoare la sensibilitatea şi domeniul de concentraţie al răspunsului liniar sînt trecute în tabelul 2. De asemenea sînt incluse rezultatele obţinute cu electrodul avînd ca solvent nitrobenzenul.

Se constată o netă diferenţă de comportare între electrodul realizat cu alcool benzilic faţă de electrozii cu nitrobenzen şi tetracloretan.

Electrodul cu alcool benzilic este puternic afectat, în răspunsul faţă de nitrat, de prezenţa anionilor sărurilor cu hidroliză alcalină, pe cînd în cazul electrodului cu solvent tetracloretan sau nitrobenzen funcţia electrodică pentru nitrat se menţine practic în toate cazurile investigate atît în privinţa sensibilităţii, cît şi a intervalului de concentraţie al răspunsului liniar

Tabelul 2

COMPORTAREA ELECTRODICĂ FAŢĂ DE NITRAT A PPh_4Br ÎN DIFERIŢI SOLVENŢI ORGANICI, ÎN PREZENŢA UNOR IONI STRĂINI

Ionii străini	Electrodul membrană — lichid					
	PPh_4Br 0,2% în tetracloretan		PPh_4Br 0,2% în alcool benzilic		PPh_4Br 0,2% în nitrobenzen	
	interval concentraţie NO_3^-	Panta, mV	interval concentraţie NO_3^-	Panta, mV	interval concentraţie NO_3^-	Panta, mV
SO_4^{2-}	$10^{-1} - 1{,}5 \cdot 10^{-4}$M	56,0	$10^{-1} - 2{,}5 \cdot 10^{-3}$M	57,0	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$M	52,5
CO_3^{2-}	$10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$M	55,0	$10^{-1} - 8 \cdot 10^{-3}$M	45,0	$10^{-1} - 6{,}3 \cdot 10^{-4}$M	50,0
PO_4^{3-}	$10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$M	55,0	$10^{-1} - 10^{-2}$M	30,0	$10^{-1} - 6{,}3 \cdot 10^{-4}$M	50,0
citrat	$10^{-1} - 1{,}2 \cdot 10^{-4}$M	55,5	$10^{-1} - 1{,}6 \cdot 10^{-3}$M	57,0	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$M	51,0
HSO_4^-	$10^{-1} - 1{,}8 \cdot 10^{-4}$M	55,0	$10^{-1} - 6{,}3 \cdot 10^{-3}$M	49,0	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$M	50,0
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	$10^{-1} - 6{,}3 \cdot 10^{-4}$M	56,0	$10^{-1} - 8 \cdot 10^{-3}$M	48,0	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$M	51,0
$H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$	$10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4}$M	56,0	$10^{-1} - 2 \cdot 10^{-3}$M	55,0	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$M	51,0
$H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} +$ $+ PO_4^{3-} + CO_3^{2-} +$ $+ HCO_3^- + SO_4^{2-}$	$10^{-1} - 1{,}6 \cdot 10^{-4}$M	52,0	—	—	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$M	50,0

(tabelul 2). Cu alte cuvinte, anionii SO_4^{2-}, HSO_4^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} constituie ioni indiferenți pentru electrodul nitrat-selectiv realizat atît cu nitrobenzen, cît și cu tetracloretan.

S-a stabilit apoi interferența ionilor Cl^-, Br^-, I^-, asupra răspunsului electrodului cu solvent tetracloretan față de nitrat. Funcțiile electrodice obținute sînt prezentate în figura 4, comparativ cu cea obținută pe fond Na_2SO_4 electrolit indiferent. Se constată o totală interferență a iodurii și destul de puternică a bromurii.

Sensibilitatea electrodului față de nitrat este de asemenea, total anulată de prezența în soluții a SCN^- ClO_4^- și MnO_4^-, în concentrație 10^{-1}M.

Pentru electrodul realizat din alcool benzilic + 0,2% PPh_4Br s-a obținut următoarea serie a selectivității:

$$SCN^- > ClO_4^- > I^-, NO_3^- > Br^- > Cl^-, PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > HCO_3^- > HSO_4^- > SO_4^{2-} > H_2PO_4^- > \text{citrat}.$$

Seria selectivității în cazul electrodului cu solvent nitrobenzen este:

$$MnO_4^- > ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^-; Br^- > Cl^- > PO_4^{3-}, CO_3^{2-} > HCO_3^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^-, \text{citrat}, SO_4^{2-}.$$

În cazul electrodului cu solvent tetracloretan seria selectivității este următoarea:

$$MnO_4^- > ClO_4^- > SCN^- > I^-, BF_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > PO_4^{3-}, CO_3^{2-} > HCO_3^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^- \text{ citrat}, SO_4^{2-}.$$

În concluzie, se poate afirma că bromura de tetrafenilfosfoniu este un potrivit component electrodic activ pentru ionul nitrat. Prin utilizarea unui solvent adecvat (nitrobenzen sau tetracloretan), se asigură o bună selectivitate pentru nitrat în prezența ionilor frecvent întîlniți în sol sau în ape. Ca atare, electrodul poate face față unor cerințe practice de determinare a nitratului în ape, în sol sau în diferite materiale.

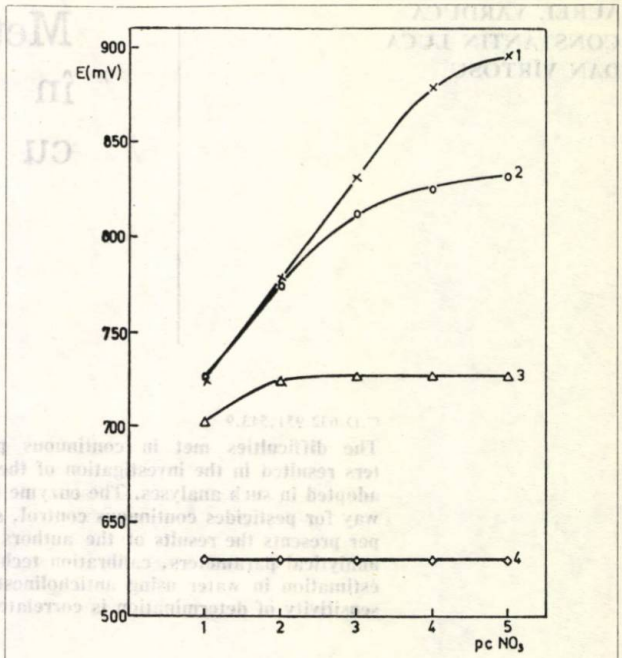


Fig. 4. Influența halogenurilor asupra funcției electrodice pentru nitrat:
1 — în absență de halogenură (J = 0,15 M realizată cu Na_2SO_4); *2* — Cl^-; *3* — Br^-; *4* — I^-.

Bibliografie

1. Potterton, S. S. și Shults, W. D., Analyt. Lett., 1 nr. 2, 1967, p. 11.
2. Danesi, R. P., Scibona, G, și Scuppa, B., Analyt. Chem., **43**, nr. 13, 1971, p. 1892.
3. Gordievskii, A. V., Syrchenkov, A. Ya, Sergievskii, V. V. și Savvin. N. J., Electrokhimiya, **8** nr 4, 1972, p. 520.
4. Wise, W. M., Pat. American. 3671413, 20 Jun 1972, Appl. 18 Jan. 1971; Chem. Abst. 77, 1972, 109114.
5. Grekovich, A. L., Materova, E. A. și Yurinskaya, L. Zhur. analit. Khim., 27 nr. 6 1972, p. 1218.
6. Gordievskii, A. V., Syrchenkov, A, Ya., Savvin N. J., Shterman, V. S. și Kozhukhova, G. G., Zav. lab., 3, 1972, p. 265.
7. Gordievskii, A. V., Syrcjenkov, A. Ya., Sergievskii, V. V., Savvin, N. J., Chizhevskii, S. V., Shukov, A. F., Urusov, Yu. I., Kozhukova, G. G., Patent U.S.S.R. 411,364 15 ian. 1974, Appl. I, 751,252, 21 feb., 1972.
8. Grekovich, A. L., Materova, E. A. și Shohekina, G. Y., Electrochim 10 nr. 2, 1974, p. 342.
9. Syrchenkov, A. Ya., Urusov, Yu. I., Geminova, M. A., Zhukov, A. .F, Shterman, V. S. și Gordievskii, A. V., Zhur, analit. Khim, 29, nr. 3, 1974. p. 584.
10. Skobets, E. M., Makovetskaya, L. I. și Makovetskii, Yu. P., Zhur. analit. Khim., 29, nr. 12, 1974, p. 2354.
11. Gordievskii A, V., Shterman, V. S., Syrchenkov, A. Ya., Savvin, N. I. și Zhukov, A. F., Zhur, analit. Khim., 27, nr. 4, 1972, p. 772.
12. Davies, J. E. W., Moody, J. S. și Thomas, J. D. R., Analyst, 97 nr. 1151, 1972, p. 87.
13. Qureschi, G. Ali și Lindquist, J., Analyt. Chim. Acta, 1973, p. 243.
14. Kneebone, B. M. și Freiser. H., Analyt. Chem., 45, nr. 3, 1973, p. 449.
15. Weil, L. și Quentin, K. E., Von Wasser, 40, 1973, p. 125. Chem. Abstr., 81, 1974, 54207.
16. Hulanicki, A, Lewandowski, R. și Maj, M. Analyt. Chim. Acta, 69 nr. 2, 1974, p. 409.
17. Cottenie, A. și Velghe, G., Meded. Fac. Landbouwwetensch. Rijksuniv Gent, 38 nr. 3, 1973, p. 560; Chem. Abstr. 81, 1974, 119033.
18. Yasumori, Y. și Tatsuta, T., Bunseki Kagaku, 22, nr. 2, 1973, p. 1069; Chem. Abstr. 80, 1974, 78047.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU RECUPERAREA ALBASTRULUI DE METILEN DIN APELE REZIDUALE

BREVET R.S.R. NR. 57962

Invenția se referă la un procedeu pentru recuperarea albastrului de metilen din apele reziduale provenite de la fabricarea acrilatului de etil, care mai conțin și combinații organice nesaturate, ca de exemplu alcool etilic, alcool butilic, acid acrilic, esteri acrilici în proporție de 0,1 — 1,5%.

În scopul asigurării unei epurări avansate, apele reziduale se tratează cu o soluție formată din 17,2% ferocianură de sodiu și 15,5% zincat de sodiu la o temperatură de 60 — 65°C, la un *p*H de 4 — 6, formînd un precipitat de ferocianură de zinc și sodiu pe care se absoarbe albastrul de metilen format și din care după filtrare se extrage albastrul de metilen cu ajutorul unui amestec ternar de alcool inferior, apă, amoniac în proporție de 10:3:1, iar agentul de precipitare se regenerează prin dizolvare în sodă caustică.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul că asigură recuperarea avansată a albastrului de metilen în condiții simple și ușor de realizat.

Dosar nr. 72670 — Int. cl.: C 02 C5/02
Data înregistrării: 30.10.1972 — Cl: 85 c, 1
Data publicării: 25.11.1974 — C.Z.U.: 628.54

Autor: Ing. Silviu Sassu

Titular: Întreprinderea chimică—Rîșnov.

AUREL VARDUCA
CONSTANTIN LUCA
DAN VÎRTOSU

Metode enzimatice de analiză în controlul poluării apelor cu pesticide

C.D.632.951:543.9

The difficulties met in continuous pesticide control from waste and surface waters resulted in the investigation of the new techniques and methods which could be adopted in such analyses. The enzyme methods represent one of the most interesting way for pesticides continuous control, some results being already obtained. This paper presents the results of the authors concerning characteristics, instrumental and analytical parameters, calibration techniques for organophosphorous pesticides load estimation in water using anticholinesterazic test. It should be mentioned that the sensitivity of determination is correlated with the fish toxicity of pesticides.

Problemele complexe pe care le ridică analiza urmelor de pesticide, mai ales în cazul controlului poluării apelor, au condus la investigații, în vederea aplicării alături de metodele instrumentale actuale (gaz-cromatografice), și a altor căi mai accesibile, și totodată susceptibile la automatizare.

Metodele cinetico-enzimatice reprezintă în acest sens una din soluțiile prin care se preconizează supravegherea continuă a prezenței unor pesticide în apă. O serie de rezultate promițătoare au fost obținute în prezenta lucrare, care prezintă succint rezultatele unor cercetări referitoare la detecția și estimarea încărcării în pesticide organofosforice din ape de suprafață și uzate în vederea automatizării acestor analize.

Avantajele pe care le aduce utilizarea reacțiilor enzimatice în dozarea unor compuși organici în concentrații infime au condus pe numeroși autori la introducerea acestora în microanaliză, literatura de specialitate prezentînd numeroase exemplificări în acest sens [1—10].

Guilbault ș.a. [8] evidențiază cel puțin trei sisteme de reacții utilizabile la detecția pesticidelor, diferențiate după natura enzimei respective: colinesterază, lipază, și mai recent fosfataze alcaline. În funcție de varianta tehnică adoptată în urmărirea evoluției produsului de reacție (spectrofotometrie, electrometrie etc.) analizei i se poate conferi un grad mai mult sau mai puțin avansat de automatizare.

Deși efectele inhibitoare ale pesticidelor asupra colinesterazei, sînt cunoscute de mult timp, primele aplicații în domeniul analizei apelor sînt de dată relativ recentă, cînd Weiss și Gakstatler [10] au propus studierea inhibării colinesterazei „in vivo" la pești, putîndu-se evidenția pe această cale conținuturi de 0,1 μg/l pesticid organofosforic. Date fiind dificultățile acestui procedeu, Davis și Malaney [5] introduc reacția cu colinesterază „in vitro", după o prealabilă extracție a pesticidelor din apa potabilă.

Progresele însemnate realizate în ultimul timp pe linia imobilizării enzimelor ca preparate insolubile în apă au dus la elaborarea unor procedee automate de control al impurificării apelor cu pesticide. O serie de variante tehnice au fost abordate în unele lucrări [1, 2, 4, 6, 7]. Pentru pesticidele organofosforice rezultatele cele mai favorabile au fost obținute prin intermediul unor electrozi enzimatici selectivi față de substrat [2] sau prin determinări potențiometrice la curent redus [7, 8]. Baum și Ward [2] dozează indirect prin intermediul unui electrod cu membrană lichidă, selectivă la acetilcolină, concentrații de 0,01 μg paraoxon, în sistemul acetilcolină — acetilcolinesterază, cu o precizie de ±10%, la un timp de incubare de 30 min. O răspîndire tot mai mare o au în ultimul timp determinările potențiometrice la curent redus, folosite inițial la sistemul iodură de butiriltiocolină — colinesterază. Aceste procedee se pot aplica la orice reacție enzimatică de tipul $S \xrightarrow{E} P_1 + P_2$, cu condiția ca speciile P_1 sau P_2 să se diferențieze de substratul S din punctul de vedere al electroactivității [8].

Spre deosebire de alte procedee de analiză folosite în controlul calității apelor, metodele enzimatice se caracterizează printr-o serie de particularități atît în ceea ce privește stabilirea condițiilor optime de lucru cît mai ales în interpretarea și prelucrarea rezultatelor.

Lucrarea de față prezintă în acest sens rezultatele unor cercetări comparative asupra a patru sisteme enzimatice, caracterizîndu-se parametri instrumentali și analitici ce intervin în cinetica de reacție. Principiul metodei constă în măsurarea vitezei de descreștere a *p*H-ului ca urmare a hidrolizei enzimatice a acetilcolinesterazei și butirilcolinei. Inhibarea activității enzimatice a colinesterazei de către prezența pesticidelor organofosforice, conduce la o descreștere proporțională a acestei viteze de unde se poate determina concentrația de pesticid. Pe baza stabilirii performanțelor conferite de aceste sisteme în analiza din apă a unor pesticide organofosforice fabricate și utilizate în țara noastră, s-a determinat varianta optimă care se pretează automatizării. În același timp se prezintă observațiile autorilor privind semnificația datelor obținute prin utilizarea sistemului adoptat la dozarea cinetico-enzimatică a unor pesticide organofosforice din ape.

Modul de lucru

— Pentru caracterizarea cineticii enzimatice a sistemelor testate în absență de pesticid, în celula de măsură se adaugă 0,2 ml soluție de apă de brom (obținută din diluția cu apă distilată a 0,2 ml apă de brom saturată la 50 ml) soluție-tampon Tris 0,02 M (*p*H 7,8) și 0,1—1,5 ml soluție de substrat (0,1 μM clorură de acetilcolină și respectiv 0,1 μM iodură de butirilcolină, în tampon Tris 0,02 M). După imersarea electrodului de *p*H și a celui de referință se lasă sistemul să intre în echilibru termic sub agitare continuă. După o perioadă de 5 min se conectează înregistratorul, care trebuie să arate o valoare constantă a *p*H-ului. Se adaugă apoi 0,5—3,0 ml soluție de enzimă (colinesterază ser uman și respectiv colinesterază ser de cal) cu o activitate specifică de 0,49 U.I./ml ser și se înregistrează viteza de variație a *p*H-ului timp de 10 min.

Cantitatea de soluție-tampon, adăugată inițial, se calculează astfel încît volumul total obținut după adaosul de enzimă să fie de 8,2 ml.

De remarcat că folosirea unor soluții de enzimă și substrat preparate în tampon Tris 0,02 M înlătură dezavantajul variației de *p*H în momentul adăugării reactivului, permițînd astfel și măsurarea vitezei inițiale V_0. Soluțiile sînt stabile în timp, neobservîndu-se hidroliza spontană a substratului timp de o săptămînă.

— Pentru dozările de pesticide organofosforice etaloanele preparate în benzen şi extractele benzenice de la probele de apă s-au evaporat pe baie de apă în curent de aer uscat, pînă la sec. Se adaugă 0,2 ml soluţie apă de brom şi se lasă la oxidare timp de 3 min. Se introduc ulterior 6,2 ml soluţie-tampon şi 1 ml soluţie de enzimă, după care, se lasă sistemul la incubare timp de 30 min în regim termostatat la 30°C şi sub agitare continuă. Electrodul de pH şi cel de referinţă sînt în prealabil imersaţi în celulă. După terminarea perioadei de incubare se conectează înregistratorul care trebuie să indice o valoare constantă a pH-ului. Se adaugă apoi 0,8 ml soluţie de substrat (acetilcolină 0,1 μM) şi se înregistrează variaţia pH-ului în funcţie de timp. Pantele curbelor $p\mathrm{H} = f(t)$ ($\Delta t = 10$ min), obţinute ca urmare a reacţiei de hidroliză enzimatică în prezenţă de pesticid sînt folosite în calcul conform procedeelor menţionate mai jos.

Drept echipament s-a utilizat un pH-metru MV-85 cuplat cu un înregistrator de tip AR-25-Pye-Unicam SP-1800, reglat astfel ca două unităţi de pH (domeniul 8,0—6,0) să acopere întreaga scală (20 cm).

Caracterizarea parametrilor care intervin în analiza cinetico-enzimatică a pesticidelor organofosforice

În conformitate cu cinetica de reacţie definită prin ecuaţia lui Michaelis-Menten [9], viteza de formare a acidului acetic în sistemul colinesterază — acetilcolină, respectiv pantele curbelor $p\mathrm{H} = f(t)$ sînt dependente de concentraţiile de substrat [ACh], enzimă [ChE] şi pesticid [I]. Alegînd condiţii cunoscute în [ACh] şi [ChE], se poate aprecia concentraţia de pesticid, prin una din tehnicile convenţionale: măsurarea pantei iniţiale, metoda concentraţiei fixe sau a timpului fixat etc. [3, 7, 8].

Pentru asigurarea unor condiţii optime decelării unor concentraţii cît mai mici de pesticide trebuie avut în vedere faptul că inhibarea activităţii enzimatice — respectiv sensibilitatea dozărilor — va fi cu atît mai pronunţată cu cît concentraţiile în ChE şi ACh sînt mai mici faţă de I, dar că în acelaşi timp operativitatea analizelor şi îndeosebi precizia sînt afectate prin micşorarea acestor concentraţii. În figura 1 se prezintă astfel, dependenţa vitezei de reacţie în sistemele colinesterază ser uman — acetilcolină ($\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh), colinesterază ser uman — iodură de butirilcolină ($\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — JBuCh), colinesterază ser de cal — acetilcolină ($\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — ACh) şi colinesterază ser de cal — iodură de butirilcolină ($\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — JBuCh) de concentraţiile substratelor corespunzătoare.

Din trasarea funcţiei $S/V = f(S)$, unde S reprezintă concentraţia în substrat iar V, $\Delta p\mathrm{H}/\Delta t$, constantele K_m cele mai favorabile pentru obţinerea unei viteze maxime de reacţie s-au obţinut la sistemul $\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — JBuCh (0,006 μM).

În schimb, efectul naturii enzimei şi a substratului asupra acţiunii anticolinesterazice a pesticidelor organofosforice, face ca pentru analiza concentraţiilor infime în aceşti micropoluanţi din ape, să fie cel mai indicat sistemul $\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh (tabelul 1).

Tabelul 1

INFLUENŢA TIPULUI DE ENZIMĂ ŞI SUBSTRAT ASUPRA SENSIBILITĂŢII DOZĂRII PARATIONULUI

Sistemul	Paration, μg	$\Delta p\mathrm{H}/\Delta t$	Inhibiţie, %
$\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — ACh	—	0,045	—
$\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — ACh	0,10	0,032	28,9
$\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — IBuCh*	—	0,042	—
$\mathrm{ChE}_{s.c.}$ — IBuCh*	0,10	0,039	7,1
$\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh	—	0,043	—
$\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh	0,10	0,025	41,9
$\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — IBuCh	—	0,043	—
$\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — IBuCh	0,10	0,027	37,2

*S-a lucrat cu 0,4 ml S şi 0,5 ml E; în rest s-au utilizat condiţiile optime arătate la modul de lucru (1,0 ml E şi 0,8 ml S); timp de incubare 10 min.

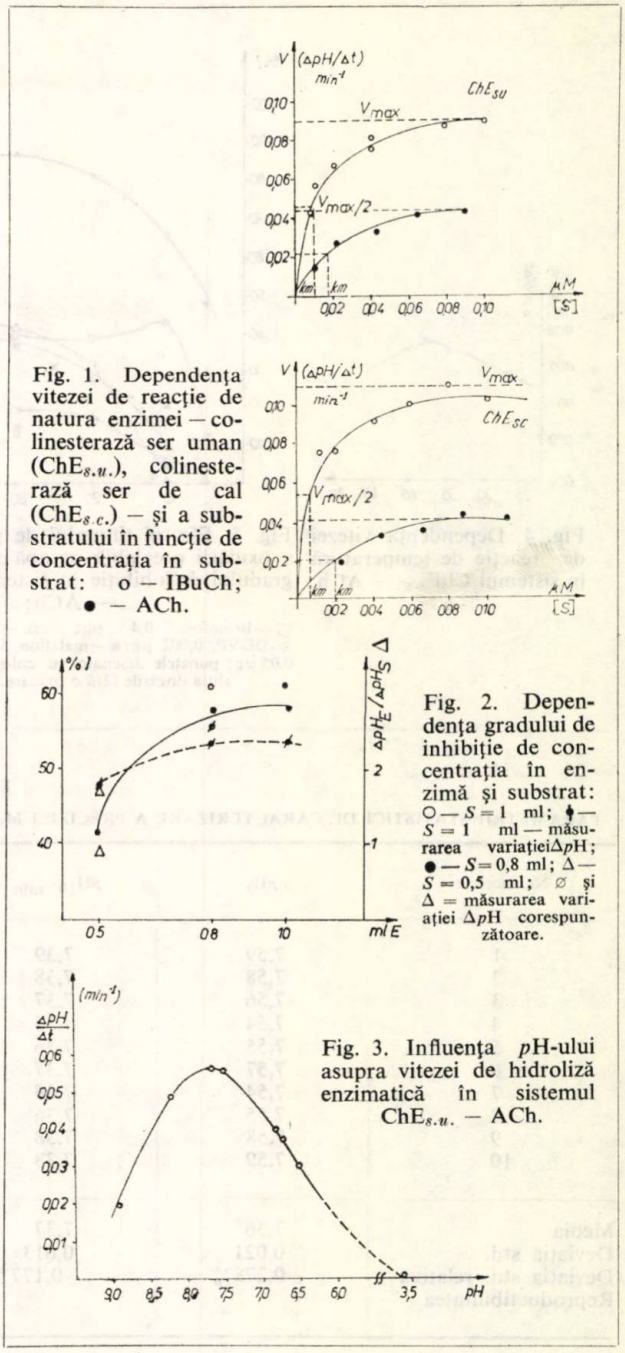


Fig. 1. Dependenţa vitezei de reacţie de natura enzimei — colinesterază ser uman ($\mathrm{ChE}_{s.u.}$), colinesterază ser de cal ($\mathrm{ChE}_{s.c.}$) — şi a substratului în funcţie de concentraţia în substrat: o — IBuCh; • — ACh.

Fig. 2. Dependenţa gradului de inhibiţie de concentraţia în enzimă şi substrat: O — $S = 1$ ml; ϕ — $S = 1$ ml — măsurarea variaţiei $\Delta p\mathrm{H}$; • — $S = 0{,}8$ ml; Δ — $S = 0{,}5$ ml; ∅ şi Δ = măsurarea variaţiei $\Delta p\mathrm{H}$ corespunzătoare.

Fig. 3. Influenţa pH-ului asupra vitezei de hidroliză enzimatică în sistemul $\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh.

Pentru a se defini valorile optime ale raportului $\mathrm{ChE}_{s.u.}$/ACh, s-a ales drept inhibitor de referinţă parationul, întrucît acesta posedă acţiunea toxică cea mai pronunţată în comparaţie cu alte pesticide. Din figura 2 rezultă că procentul maxim de inhibiţie se obţine la 0,8 ml ACh şi 1,0 ml ChE. De remarcat că descreşterea concentraţiei de enzimă duce la o sporire a sensibilităţii numai pe un interval mic de valori după care apare o diminuare pronunţată a acesteia.

Dintre alţi parametri care intervin direct în cinetica de reacţie s-au cercetat influenţa pH-ului şi a temperaturii, figurile 3 şi 4 redînd rezultatele obţinute în acest sens.

Condiţiile optime corespund unui pH cuprins între 7,6—7,8 şi unei temperaturi de 30°C. Deşi viteza maximă de hidroliză în sistemul $\mathrm{ChE}_{s.u.}$ — ACh se obţine la 37,5°C, procentul maxim de inhibiţie la paration corespunde unei temperaturi de 30°C.

Alături de parametrii care intervin direct în cinetica de reacţie a sistemelor de analiză experimentate, un efect deosebit de pronunţat asupra sensibilităţii dozărilor îl au timpul de preincurbare a enzimei cu pesticide şi oxidarea prealabilă a acestora cu apă de brom (fig. 5).

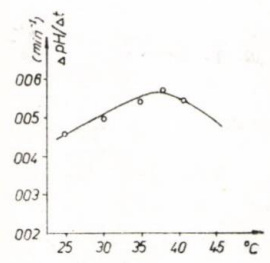


Fig. 4. Dependența vitezei de reacție de temperatură în sistemul $ChE_{s.u.}$ — ACh.

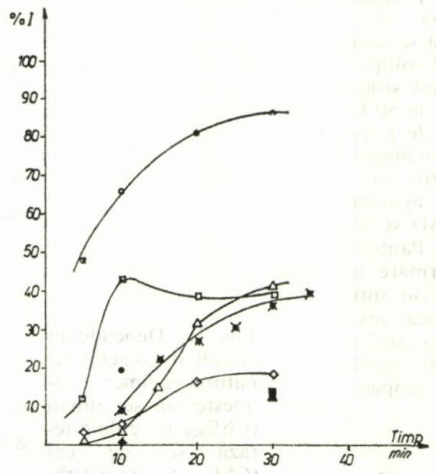


Fig. 5. Efectul timpului de preincubare și a oxidării prealabile cu apă de brom asupra gradului de inhibiție în sistemul $ChE_{s.u.}$ — —ACh:

□ — Bromfos, 0,4 μg; Δ — dipterex, — 10,0μg ◇-DDVP, 0,002 μg; ● — malation, 500 μg; -paration, 0,05 μg; punctele desenate cu culoare închisă reprezintă dozările fără o oxidare prealabilă.

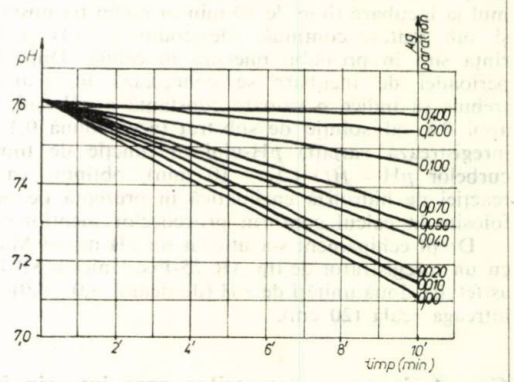


Fig. 6. Diagramă tipică de înregistrare a curbelor de variație $pH = f(t)$ la diferite concentrații de paration.

Tabelul 2

PARAMETRII STATISTICI DE CARACTERIZARE A PRECIZIEI MĂSURĂTORILOR DE ACTIVITATE ÎN SISTEMUL ChE *s.u.* — ACh LA 27°C

Nr. încercări	pH_0	$pH_{10'}$ min	$\Delta pH/\Delta t$	Adăugat	Regăsit, U.I.
1	7,59	7,39	0,020	0,540	0,540
2	7,58	7,38	0,020	0,540	0,540
3	7,56	7,37	0,019	0,540	0,514
4	7,54	7,35	0,019	0,540	0,514
5	7,55	7,36	0,019	0,540	0,514
6	7,57	7,37	0,020	0,540	0,540
7	7,54	7,36	0,018	0,540	0,486
8	7,55	7,36	0,019	0,540	0,514
9	7,58	7,38	0,020	0,540	0,540
10	7,59	7,38	0,021	0,540	0,568
Media	7,56	7,37	0,019	$\bar{X}$	0,527
Deviația std.	0,021	0,013	0,001	S	0,033
Deviația std. relativă	±0,278%	±0,177%	±5,26%	100 $S/\bar{X}$	±6,25%
Reproductibilitatea				$C.\ 3\ S$	0,052 U.I.

Din analiza acestor date rezultă că perioadele de incubare cele mai indicate sînt cuprinse în intervalul 10—30 min, o prelungire a acestuia neconducînd la o sporire însemnată a sensibilității dozărilor. Se observă totodată cum, cu puține excepții (rogor și DDVP) la restul pesticidelor organofosforice, o suprimare a treptei de preoxidare echivalează cu o diminuare considerabilă a sensibilității. De menționat însă că o creștere a concentrației de soluție oxidantă afectează viteza de hidroliză enzimatică în absența agentului inhibitor, condițiile optime corespund celor arătate la modul de lucru.

Estimarea încărcării în pesticide organofosforice din ape, pe baza efectului anticolinesterazic

Ținînd seama de influența principalilor parametri care intervin în cinetica de reacție, sistemul $ChE_{s.u.}$—ACh a fost testat la detecția și dozarea unor pesticide, pe probe cu un conținut cunoscut și pe probe de apă (tabelele 2, 3, 5).

Tabelul 3

DEFINIREA SENSIBILITĂȚII ȘI A LIMITEI DE DETECȚIE ÎN DOZAREA UNOR PESTICIDE ORGANOFOSFORICE ÎN SISTEMUL ChE *s.u* — ACH; TIMP DE INCUBARE 30 MIN

Pesticid	Sensibilitate, $\Delta pH/\Delta t/\mu g$ pesticid	Limita de detecție *, μg
DDVP	2,00	0,001
Paration	0,350	0,005
Bromfos	0,040	0,020
Malation	0,017	0,200
Dipterex	0,002	1,000
Rogor	—	50,000

*Limita de detecție corespunde concentrației minime de pesticid care în condiții optime de lucru conduce la un procent de inhibiție de 5%, respectiv la o variație de $pH \geqslant 0{,}02$

În figura 6 se prezintă efectul cauzat de creşterea concentraţiei de paration asupra vitezei de formare a acidului acetic, în timp ce în figura 7, se redă curba de etalonare, luîndu-se în considerare gradul de inhibiţie.

Avînd o acţiune anticolinesterazică pronunţată, parationul poate fi determinat de la concentraţii de 0,010 μg, cu o precizie apreciabilă (% inhibiţie de peste 10%).

Metoda este selectivă, pesticidele organoclorurate ca: *pp'*-DDT, γ-HCH, heptaclorul, aldrinul, dieldrinul, individual şi în amestec, neavînd un efect anticolinesterazic şi neperturbînd dozările de pesticide organofosforice (tabelul 4).

Tabelul 4

INFLUENŢA UNOR PESTICIDE ORGANOCLORURATE ASUPRA DOZĂRII ENZIMATICE A PESTICIDELOR ORGANOFOSFORICE

Pesticid	Concentraţie, μg	Paration, μg	$\Delta pH/\Delta t$	%I	Paration regăsit, %
p,p'—DDT	2500	—	0,043	—	—
p,p'—DDT	2500	0,10	0,035	16,7	95
γ — HCH	2500	—	0,042	—	—
γ — HCH	2500	0,10	0,033	21,4	105
Heptaclor	2500	—	0,041	—	—
Heptaclor	2500	0,10	0,034	19,0	100
Aldrin	2500	—	0,041	—	—
Aldrin	2500	0,10	0,032	23,8	110
Dieldrin	1000	—	0,042	—	—
Dieldrin	1000	0,10	0,034	19,0	100
Amestec complex*	1500	—	0,042	—	—
Amestec complex*	1500	0,10	0,036	14,3	90

* μg din fiecare insecticid

Dintre alţi micropoluanţi, cationii Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} şi Cu^{2+} nu interferează în analiză, 0,1 μg paration regăsindu-se în proporţie de 108% în prezenţa unui amestec conţinînd cîte 100 μg/l din fiecare dintre cationii amintiţi. Rezultate similare se obţin şi în prezenţa cationilor Zn^{2+} (50 μg/l) şi Hg^{2+} (20 μg/l). Din experimentările autorilor a reieşit totodată că în dozarea enzimatică a pesticidelor organofosforice nu interferează de asemenea fenolul (2 mg/l), laurilsulfatul de sodiu (20 mg/l) şi ionii CN^- (0,4 mg/l).

Ţinînd cont că limitele de concentraţii ale micropoluanţilor testaţi la aprecierea selectivităţii dozării enzimatice depăşesc cu mult situaţiile frecvent întîlnite la apele de suprafaţă, se poate trage concluzia că sistemul ales este selectiv pentru analizele propuse. Acest lucru este confirmat o dată în plus de rezultatele obţinute prin analiza unor probe de ape de suprafaţă, prin tehnica adaosurilor cunoscute (tabelul 5).

Observaţiile menţionate la influenţa naturii enzimei asupra sensibilităţii dozărilor s-au confirmat şi la setul de analize arătat în tabelul 5 prin intermediul ChE.*sc.* neputîndu-se decela concentraţiile de pesticide evidenţiate cu ChE$_{s.u.}$

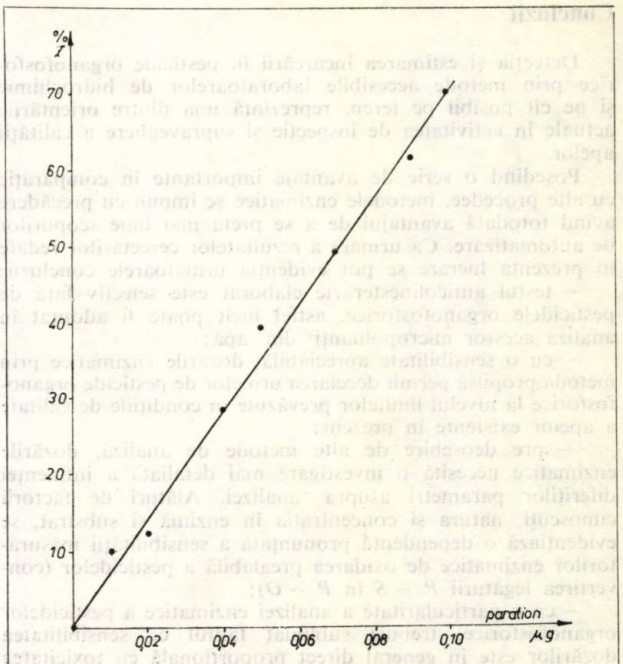


Fig. 7. Curbe de etalonare în cazul dozării parationului prin efect anticolinesterazic, la sistemul ChE$_{s.u.}$ — ACh.

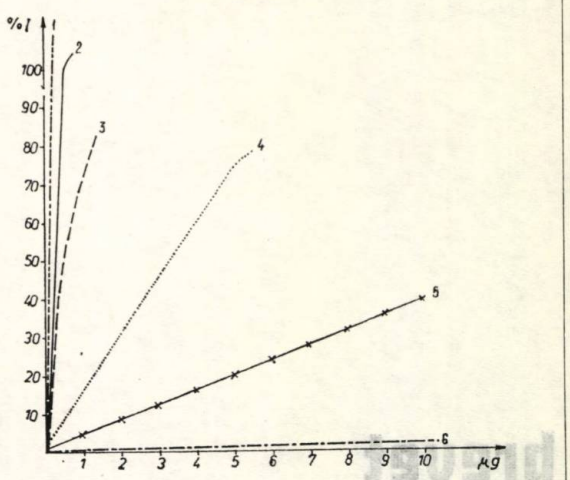


Fig. 8. Sensibilitatea dozării unor pesticide organofosforice prin inhibiţie enzimatică în sistemul ChE$_{s.u.}$ — ACh:
1 — DDVP; *2* — paration; *3* — bromfos; *4* — malation; *5* — diptenex; *6* — rogor.

Tabelul 5

REGĂSIREA PARATIONULUI PRIN TEHNICA ADAOSURILOR CUNOSCUTE LA ANALIZE PE PROBE DE APĂ

Proba, volum, ml	Locul prelevării	$\Delta pH/\Delta t$	Paration adăugat, μg	I,%	Paration regăsit, %	Conţinut iniţial în probă (paration echivalent) μg/l
A (0,5)	Dunăre	0,039	7,14	7,14	—	1,20
A (0,5)	Dunăre	0,029	0,10	30,94	110	—
A (1,0)	Dunăre	0,035	—	16,67	—	1,36
A (1,0)	Dunăre	0,022	0,10	33,81	97	—
B (1,0)	Dîmboviţa	0,037	—	11,90	—	1,20
B (1,0)	Dîmboviţa	0,030	0,10	28,57	95	—
B (1,0)*	Dîmboviţa	0,044	—	2,3	—	—
B (1,0)*	Dîmboviţa	0,032	0,10	23,8	105	—

500 ml probă de apă nefiltrată s-au extras cu 100 ml amestec benzen cu hexan 1:1; extrasul astfel obţinut a fost supus evaporării pe baie de apă în curent de aer uscat; după evaporare la sec s-a adăugat 1 ml de benzen, din care pentru probele A s-au luat cîte 0,7 ml şi s-au adus la 5 ml cu benzen, iar pentru probele B cîte 0,5 ml completaţi de asemenea la 5 ml cu benzen. Valorile menţionate în paranteză la prima coloană reprezintă cantitatea de soluţie finală luată în determinare, timpul de incubare fiind de 10 min;
* S-a lucrat cu ChE *s.c.* (0,5 ml) şi ACh (0,4 ml).

Concluzii

Detecția și estimarea încărcării în pesticide organofosforice prin metode accesibile laboratoarelor de hidrochimie și pe cît posibil pe teren, reprezintă una dintre orientările actuale în activitatea de inspecție și supraveghere a calității apelor.

Posedînd o serie de avantaje importante în comparație cu alte procedee, metodele enzimatice se impun cu precădere avînd totodată avantajul de a se preta mai bine scopurilor de automatizare. Ca urmare a rezultatelor cercetărilor redate în prezenta lucrare se pot evidenția următoarele concluzii:

— testul anticolinesterazic elaborat este selectiv față de pesticidele organofosforice, astfel încît poate fi adoptat în analiza acestor micropoluanți din apă;

— cu o sensibilitate apreciabilă, dozările enzimatice prin metoda propusă permit decelarea urmelor de pesticide organofosforice la nivelul limitelor prevăzute în condițiile de calitate a apelor existente în prezent;

—spre deosebire de alte metode de analiză, dozările enzimatice necesită o investigare mai detaliată a influenței diferiților parametri asupra analizei. Alături de factorii cunoscuți, natura și concentrația în enzimă și substrat, se evidențiază o dependență pronunțată a sensibilității măsurătorilor enzimatice de oxidarea prealabilă a pesticidelor (convertirea legăturii $P \rightarrow S$ în $P \rightarrow O$);

— ca o particularitate a analizei enzimatice a pesticidelor organofosforice, trebuie subliniat faptul că sensibilitatea dozărilor este în general direct proporțională cu toxicitatea pesticidelor, aspect deosebit de important din punct de vedere al semnificațiilor datelor pentru activitatea de protecție a calității apelor;

— se poate estima efectul toxic global al unei probe de apă, de compoziție necunoscută, într-un timp suficient de scurt pentru a se putea lua măsurile necesare preîntîmpinării efectelor poluării respective pentru folosințele din aval.

Metoda prezentată în lucrarea de față, este simplă, accesibilă și cu o sensibilitate remarcabilă față de alte sisteme prezentate în literatura de specialitate, concentrațiile corespunzătoare unui grad de inhibiție de 50% pentru pesticidele testate fiind cu cîteva ordine de mărime mai mici.

Bibliografie

1. Ballinger D. G. Water Quality Monitoring. Environ. Science and Technol. **6**, nr. 2, 1972, p. 131.
2. Baum G., Ward F. B., Anal. Chem. **43**, nr. 7, **1971**, p. 947.
3. Brad I., Enzimele ca reactivi în analiza chimică. Metode fizice de analiză în chimia analitică. Vol. VII. Centrul de documentare al ind. chimice și petroliere, 1971, p 134.
4. Brugger J. E., News of Environmental Research in Cincinnati. EPA, July 1, 1972, p. 2.
5. Davis G I., Malaney G. W., Water and Sewage Works **114**, 1967, p. 272.
6. Goodson L. H., Jacobs W. B., Anal. Biochem., **51**, 1973, p 362.
7. Goodson L. H., Jacobs W. B., Environ, Prot. Technol. Ser. 1974, EPA- R 2, 72-010, 66.
8. Guilbault G. G., Enzymatic Methods of Analysis. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 34, Pergamon Press New York 1970.
9. Webb J. L., Enzyme and Metabolic Inhibitors, vol. 1, Academic Press New York 1963
10. Weiss M., Gakstatler H. J., J. Water Poll. Control Fed. **36**, nr. 2, 1964, p. 240.

* * *

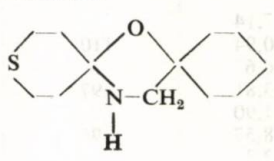
brevet

DERIVAȚI DE DISPIRANI OXAZOLIDINICI ȘI PROCEDEU DE PREPARARE

BREVET R.S.R. NR. 57956

Invenția se referă la un nou derivat din clasa dispiranilor și anume 7-oxa-11-tia-14-aza-dispiro-(5,1,5,2)-pentadecanul și la un procedeu de preparare a acestuia.

Derivatul are formula:



și este un corp cristalin de culoare albă cu p.t. = 80°C, solubil în majoritatea solvenților organici, în apă la cald.

Procedeul de preparare se caracterizează prin aceea că, tetrahidro-1-tia-piran-4-ona se supune condensării cu 1-aminometil-1-ciclohexanolul, în mediu de benzen anhidru, în prezență de acid acetic glacial drept catalizator, la temperatura de reflux.

Invenția prezintă ca avantaje asigurarea obținerii cu randamente bune, pe o cale simplă, a unui compus nou, cu importante proprietăți farmacologice.

Dosar nr. 70.196
Data înregistrării: 21.03 1972
Data publicării: 04.11.1974

Int. Cl.: C 07 D 85/48
Cl.: 12 p, 3
C.Z.U.: 517.642

Autori:

Prof. dr. doc. Nicolae Bărbulescu
Chim. Ion Nistor Dinu

Titular:

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — București

Amortizarea fluctuațiilor de concentrație

Pentru proiectarea instalațiilor, pentru analiza economică a unui proces tehnologic și pentru conducerea fabricației este necesară cunoașterea cantităților, a debitelor de materiale și a energiei necesare (termică, electrică, mecanică), care intervin în proces.

Aplicarea relațiilor de conservare (legea de conservare a masei și energiei) la studiul operațiilor și proceselor servește la stabilirea ecuațiilor bil nțului de materiale și ale bilanțului termic, care constituie anstrumente de lucru ale ingineriei chimice; reprezentînd ıelații între variabilele procesului, acestea permit uneori calculul unor date greu sau imposibil de obținut prin măsurători directe.

În stabilirea ecuațiilor de bilanț este necesar să se cunoască modul de desfășurare a procesului sau operației — continuu, discontinuu, mixt — și regimul de funcționare.

Un proces continuu este alimentat în mod continuu și uniform cu materie primă, utilități și debitează continuu și uniform produsul. O caracteristică importantă a proceselor continue o constituie debitul materialelor ce iau parte la procesul respectiv. Procesul este discontinuu cînd materialele necesare sînt introduse în instalație la început (șarja de materiale) și sînt evacuate după desăvîrșirea operației. Caracteristicile principale ale proceselor discontinue sînt: mărimea șarjei și durata de prelucrare. În procesele mixte sau semicon.inue există cel puțin un material introdus sau evacuat con.inuu și cel puțin un material introdus sau evacuat discon tinuu.

D in punctul de vedere al variației parametrilor de stare: pr esiu ne, temperatură, concentrație etc., procesele pot fi condu se în regim staționar sau nestaționar.

Re gimul staționar sau permanent implică continuitatea proce sului și constanța în timp a tuturor parametrilor de stare în fiecare punct al instalației, lipsa acumulărilor (pozitive sau n egative) de materiale și energie.

A paratele și instalațiile în care au loc acumulări de materiale și di e energie funcționează în regim nestaționar. Trecerea proces de la un regim la altul are loc într-un regim unu nzitoriu de funcționare.

tra Ecuația generală a bilanțului de materiale reprezintă o articularizare a legii conservării materiei [1]:

p

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} M_i + \sum_{a=1}^{a=n_a} M_a = \sum_{j=1}^{j=n_j} M_j + \sum_{r=1}^{r=n_r} M_r \qquad (1)$$

în care:

$\sum_i M_i$ este masa materialelor, în număr n_i, intrate în sistem în intervalul de timp $\Delta\tau = \tau - \tau_i$ considerat;

$\sum_a M_a$ — masa materialelor, în număr n_a, aflate în sistem la începutul, τ_i, al intervalului de timp;

$\sum_j M_j$ — masa materialelor, în număr n_j, care părăsesc sistemul în intervalul $\Delta\tau$;

$\sum_r M_r$ — masa materialelor, în număr n_r, rămase în sistem la sfîrșitul, τ, al intervalului de timp.

Diferența:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} M_i - \sum_{j=1}^{j=n_j} M_j = A \qquad (2)$$

egală cu diferența $\sum_{r=1}^{r=n_r} M_r - \sum_{a=1}^{a=n_a} M_a$, se numește acumulare.

Pentru procese continue decurgînd în regim staționar, bilanțul total de materiale este exprimat de relația:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} w_i \rho_i A_i = \sum_{j=1}^{i=n_j} w_j \rho_j A_j \qquad (3)$$

iar pentru un singur component k, ecuația de bilanț (parțial) devine:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} w_i \rho_i A_i C_{k,i} = \sum_{j=1}^{j=n_j} w_j \rho_j A_j C_{k,j} \qquad (4)$$

în care:

w este viteza medie a fluidelor în secțiunea A;
ρ — densitatea fluidului;
A — aria secțiunii de intrare, respectiv de ieșire;
C_k — concentrația componentului k, exprimată în fracție de masă.

Pentru procese continue decurgînd în regim nestaționar, bilanțul de materiale se alcătuiește pentru o durată infinitezimală de timp, $d\tau$, în care parametrii de stare pot fi considerați constanți:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} w_i \rho_i A_i = \sum_{j=1}^{j=n_j} w_j \rho_j A_j + \frac{dM}{d\tau} \qquad (6)$$

Bilanțul parțial al unui component k este exprimat de relația:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} w_i \rho_f A_i C_{k,i} = \sum_{j=1}^{j=n_j} w_j \rho_j A_j C_{k,j} + \frac{d(C_{k\,j} M)}{d\tau} \qquad (7)$$

iar în cazul unui component k, format sau consumat într-o reacție chimică:

$$\sum_{i=1}^{i=n_i} w_i \rho_i A_i C_{k,i} + \frac{dR_k}{d\tau} = \sum_{j=1}^{j=n_j} w_j \rho_j A_j C_{k,j} + \frac{dM_k}{d\tau}$$

în care:

$dR_k/d\tau$ este viteza reacției de formare a componentului k;
$dM_k/d\tau$ — viteza de acumulare a componentului k.

Industria chimică modernă se caracterizează prin instalații continue de mare capacitate, conduse în regim de funcționare staționar. Instalațiile care funcționează în regim staționar prezintă avantajul unei productivități mari și al obținerii unor produse de calitate constantă. Pentru realizarea și exploatarea lor sînt necesare tehnici avansate în ceea ce privește concepția, proiectarea, execuția și supravegherea.

În practica industrială a proceselor continue este dificil să se asigure constanța parametrilor la intrarea în instalație;

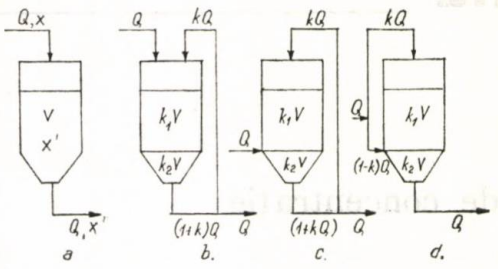


Fig. 1. Varianta pentru circulaţia lichidelor în rezervoarele de amortizare a fluctuaţiilor de concentraţie.

în plus, în timpul desfăşurării procesului există tendinţa de variaţie întîmplătoare a valorilor parametrilor provocate de modificările în privinţa compoziţiei materiilor prime, a compoziţiei catalizatorului, de variaţia debitelor etc., care se acumulează în timp şi perturbă regimul staţionar al sistemului [2–5].

Valoarea X a unui parametru la intrarea în instalaţie este dată de relaţia:

$$X = \overline{X} + x \tag{9}$$

în care:

X este valoarea medie a parametrului;

x — fluctuaţia mărimii X.

Valorile lui X variază în jurul unei valori medii $\overline{X}$; fluctuaţia x este o funcţie periodică de timp. Valoarea medie în timp a fluctuaţiilor este nulă.

Aceste fluctuaţii, în jurul unei valori medii ale valorilor parametrilor la intrarea în instalaţie induc o perturbare a sistemului cu atît mai mare cu cît valoarea fluctuaţiei este mai mare şi perioada de timp în care se dezvoltă este mai scurtă.

Existenţa fluctuaţiilor parametrilor la intrare conferă procesului o nestaţionaritate permanentă, fapt pentru care trebuie luate măsuri de amortizare a acestor fluctuaţii.

Pentru amortizarea fluctuaţiilor de concentraţie la intrarea într-o instalaţie continuă în literatura de specialitate se propun următoarele soluţii [3, 4] (fig. 1):

a — utilizarea rezervoarelor-tampon cu agitare;

b — utilizarea rezervoarelor-tampon cu agitare şi recircularea parţială a soluţiei evacuate din rezervor;

c — utilizarea rezervoarelor-tampon cu agitare şi recirculare parţială şi alimentare la bază, în zona de agitare;

d — utilizarea rezervoarelor-tampon cu agitare şi alimentare distribuită simultan pe la partea inferioară şi superioară a rezervorului.

În această lucrare sînt prezentate soluţiile *a* şi *b*.

a. *Rezervoare-tampon cu agitare*

Amortizarea fluctuaţiilor de concentraţie la intrarea în instalaţie, prin utilizarea rezervoarelor-tampon cu agitare, este în funcţie de volumul rezervorului şi de eficacitatea agitării, rezultatele cele mai bune obţinîndu-se în cazul unei amestecări ideale. În rezervoarele mari, numai o parte din volumul de lichid din rezervor este agitat, concomitent costul de operare fiind ridicat. Se poate utiliza un singur rezervor de volum V, recomandat pentru amortizarea fluctuaţiilor de amplitudine mare şi cu perioadă lungă de variaţie, sau mai multe rezervoare mai mici de volum V_i, volumul total fiind egal cu volumul V al rezervorului, $\Sigma V_i = V$.

Rezervoarele mici pot fi legate în serie sau în paralel. La legarea în paralel, volumul a i rezervoare este echivalent cu volumul unui rezervor de capacitate egală cu capacitatea totală a rezervoarelor, însă în această structură se asigură o agitare mai eficientă.

Legarea în serie a rezervoarelor este avantajoasă pentru amortizarea fluctuaţiilor cu perioadă mică, deci de frecvenţă mare [5,6].

În cazul amortizării fluctuaţiilor de concentraţie prin utilizarea vaselor-tampon cu agitare este necesar să se stabilească:

1) capacitatea şi numărul de vase-tampon;

2) concentraţia la ieşirea din zona de amortizare;

3) modul de legare a vaselor, în serie sau în paralel.

1. Pentru determinarea capacităţii rezervoarelor se utilizează relaţia dintre concentraţia X' la ieşirea din rezervorul-tampon cu agitare presupusă perfectă, şi valoarea X a parametrului la intrare în vasul-tampon, obţinută pe baza relaţiei (6) a bilanţului parţial de materiale în regim nestaţionar. Se obţine:

$$G\frac{dX'}{d\tau} = Q(X - X') \tag{10}$$

unde:

G este capacitatea vasului-tampon, kg;

Q — debitul de materiale, kg/s.

În practică, mai des întîlnit este cazul variaţiei fluctuaţiei de concentraţie, x, după o funcţie periodică de timp de forma:

$$x = A \sin 2\pi f \tag{11}$$

unde:

A este amplitudinea maximă a fluctuaţiilor de concentraţie;

$f = \frac{1}{\tau_0}$ — frecvenţa fluctuaţiilor considerate, s^{-1};

τ_0 — perioada maximă a fluctuaţiilor, *s*.

Prin integrarea ecuaţiei (11), pe baza relaţiilor (9, 10) s-a obţinut amplitudinea fluctuaţiilor de concentraţie în cazul utilizării unui singur vas-tampon (relaţia 12) şi a două vase-tampon (relaţia 13) [4, 2]:

$$A_1 = \frac{A}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi fG}{Q}\right)^2}} \tag{12}$$

$$A_2 = \frac{A}{1 + \left(\frac{2\pi fG}{Q}\right)^2} \tag{13}$$

În cazul în care nu se cunoaşte forma funcţiei după care variază fluctuaţia x, aceasta trebuie determinată experimental prin măsurarea pe perioade finite de timp a fluctuaţiilor [1].

2. Concentraţia soluţiei la ieşirea din zona de amortizare se obţine din ecuaţia de bilanţ în regim nestaţionar (fig. 2):

$$QX d\tau + \rho VX = \rho V(X' + \frac{dX'}{d\tau} d\tau) + QX' d\tau$$

$$Qd\tau\,(X - X') = \rho V \frac{dX'}{d\tau} d\tau \tag{14}$$

$$dX' = Q\frac{d(X - X')}{\rho V} d\tau$$

Prin integrarea ecuaţiei (14) cu condiţia la limită $\tau = 0$, $X' = X'o$, pentru perioada de timp τ, se obţine:

$$X'_\tau = X_o\left[1 - e^{-\frac{Q\tau}{\rho V}} + X'_0\, e^{-\frac{Q\tau}{\rho V}}\right] \tag{15}$$

Cu relaţia (15) se poate evalua efectul teoretic de amortizare a fluctuaţiilor de concentraţie prin urmărirea variaţiei concentraţiei la ieşirea din rezervor, la intervale regulate de timp [4].

3. În ceea ce priveşte determinarea modului de legare a vaselor, în serie sau în paralel, trebuie aleasă soluţia pentru care capacitatea vaselor este minimă. Se face calculul capacităţii vaselor-tampon pentru una dintre variante şi se verifică ulterior ipoteza făcută.

Se notează:

G — capacitatea totală a vaselor tampon, kg;

G_p — capacitatea unui vas-tampon în aşezarea în paralel, kg;

G_s — capacitatea unui vas-tampon în aşezarea în serie, kg;

n — numărul de vase-tampon.

În cazul în care se alege aşezarea în serie ca optimă, trebuie îndeplinită condiţia:

$$\frac{G_p}{G_s} > 1 \tag{16}$$

În cazul aşezării vaselor în paralel, n vase cu capacitatea G_p fiecare acţionează ca şi cînd ar fi un singur vas cu o capacitate nG_p ($G = n\,G_p$). Dacă în ecuaţia (12), care dă ampli-

tudinea fluctuațiilor în cazul utilizării unui singur vas-tampon, se înlocuiește $G = nG_p$, se obține relația pentru amplitudinea concentrației la așezarea a n vase în paralel, și relația (12) devine:

$$A_p = \frac{A}{\sqrt{\left(1+\frac{2\pi f n G_p}{Q}\right)^2}} \tag{17}$$

Pentru așezarea în serie a două vase-tampon, relația (13) devine:

$$A_s = \frac{A}{1+\left(\frac{2\pi f G_s}{Q}\right)^2} \tag{18}$$

Se notează: $\frac{A}{A_p} = Z_p$; $\frac{A}{A_s} = Z_s$

Din relațiile (17), respectiv (18), rezultă:

$$G_p^2 = \frac{Z_p^2 - 1}{n^2\left(\frac{2\pi f}{Q}\right)^2} \tag{19}$$

$$G_s^2 = \frac{Z_s - 1}{\left(\frac{2\pi f}{Q}\right)^2} \tag{20}$$

Relația (19) permite calculul capacității unui vas-tampon la așezarea în paralel a n vase, iar ecuația (20), a capacității unui vas-tampon la așezarea a 2 vase în serie.

b. *Rezervor-tampon cu agitare și recirculare*

Conform figurii 1b [4], alimentarea cu soluție și recircularea unei fracțiuni, kQ, din soluția care părăsește rezervorul se realizează în partea superioară a rezervorului. Soluția în rezervor se deplasează în curgere piston la baza rezervorului, unde este agitată. Se obține o mai bună amortizare a fluctuațiilor de concentrație, comparativ cu soluția simplă a agitării, explicată prin efectul recirculării.

Pentru calculul concentrației soluției la ieșirea din rezervor se utilizează relația de bilanț de materiale în regim nestaționar. În zona de curgere piston se consideră amestecarea nulă; în zona de amestecare a vasului (în partea inferioară) se consideră că debitele alimentate și recirculate intră separat; se ia în considerare doar durata de întîrziere t în zona de curgere piston în care se presupune amestecare nulă:

$$QX_{\tau-t_a}\,d\tau + kQX'_{\tau-t_r}\,d\tau + k_2V\rho\,X' =$$

$$= (Q+kQ)\,X'\,d\tau + k_2V\rho\left(X' + \frac{dX'}{d\tau}\,d\tau\right) \tag{23}$$

Considerînd concentrațiile soluției alimentate $X_{\tau-t_a}$ și ale soluției recirculate, $X'_{\tau-t_r}$ constante într-un interval mic de timp $d\tau$ și integrînd între limitele τ și $\tau+1$ (timpul τ exprimat în ore), se obține:

$$X'_{\tau+1} = \frac{X_{\tau-t_a} + kX'_{\tau-t_r}}{1+k}(1 - e^{-\alpha\tau}) + X'_{\tau}\,e^{-\alpha\tau} \tag{24}$$

în care:

$$\alpha = Q\,\frac{1+k}{k_2V\rho}$$

t_a și t_r sînt duratele de întîrziere a soluției de alimentare și, respectiv recirculate, în volumul k_1V al rezervorului neagitat (k_1, k_2 — fracții din volumul V al rezervorului, $k_1 + k_2 = 1$). Durata de întîrziere este dată de raportul dintre volumul rezervorului neagitat, în curgere piston și debitul volumetric total de soluție; dacă debitul de producție al rezervorului este egal cu debitul recirculat ($k = 1$):

$$t_a = t_r = \frac{k_1V\rho}{2Q}$$

Exemplu de calcul

Se urmărește reducerea amplitudinii fluctuațiilor de concentrație din soluția care alimentează un reactor de la 30 la 2%, prin introducerea a două rezervoare cu agitare.

Se cunosc:

— debitul soluției $Q = 4$ kg/s;

— densitatea soluției $\rho = 1050$ kg/m³;

— perioada maximă a fluctuațiilor $\tau_0 = 30$ min.

Să se determine volumul și interconectarea celor două rezervoare.

Rezolvare

Pentru prima aproximație se alege așezarea în serie, deci se pune condiția ca:

$$\frac{G_p}{G_s} > 1$$

Indiferent de așezarea vaselor, se urmărește aceeași amortizare de 2%, deci:

$$Z_p = Z_s = Z$$

$$Z = \frac{A}{A_p} = \frac{30}{2}$$

Relațiile (19) și (20) devin:

$$G_p^2 = \frac{Z^2 - 1}{4\left(\frac{2\pi f}{Q}\right)^2} \tag{21}$$

și:

$$G_s^2 = \frac{Z-1}{\left(\frac{2\pi f}{Q}\right)^2} \tag{22}$$

$$\left(\frac{G_p}{G_s}\right)^2 = \frac{Z+1}{4}$$

Condiția $\frac{G_p}{G_s} > 1$ devine $\left(\frac{G_p}{G_s}\right)^2 > 1$, adică:

$\frac{Z+1}{4} > 1$, de unde rezultă: $Z > 3$

Din datele problemei, rezultă: $Z = 15$, deci mai mare decît 3, ceea ce înseamnă că ipoteza inițială de așezare a vaselor în serie este cea care dă capacitatea minimă a vaselor. (În cazul în care Z ar fi fost mai mic decît 3 se alegea soluția în paralel).

Pentru calculul capacității unui vas-tampon din cele două așezate în serie se utilizează relația (22):

$$G_s = \sqrt{Z-1}\cdot\frac{Q\cdot\tau_0}{2\pi} = \frac{\sqrt{14}\cdot 4\cdot 1800}{2\cdot 3{,}14} = 4260\text{ kg}$$

unde s-a înlocuit $f = \frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{1800}$

$$V = \frac{4260}{1050} = 4{,}06\text{ m}^3$$

Cu două vase în serie cu un volum de 4,06 m³ fiecare se va obține o variație a concentrației la ieșirea din vasele-tampon de maximum 2%, față de variația de 30% a concentrației, în absența vaselor-tampon.

GHEORGHIȚA JINESCU
CORNELIA BALABAN
Institutul politehnic — București
Facultatea de inginerie chimică
Catedra de inginerie chimică

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspective în industria petrochimică

Din lucrările prezentate la sfîrșitul anului 1975 la Bagdad, cu prilejul Seminarului internațional al industriei petrochimice, se desprind următoarele:

— Creșterea anuală a consumului mondial de etilenă în perioada 1975—1985 este estimată la 7—8%, ceea ce înseamnă, în medie, realizarea anuală a unor capacități de 450 000 t/an etilenă. În ceea ce privește sporul anual mondial de hidrocarburi aromatice acesta este estimat la 1,6—1,8 mil t. Pentru amoniac, în aceeași perioadă se apreciază că sporul anual mondial de consum va atinge 10 mil. t.

În ceea ce privește asigurarea cu materii prime petrochimice se apreciază că în anul 1985 S.U.A. vor importa 45—48% din necesarul de materii prime pentru piroliză, ceea ce este echivalent cu un import suplimentar de benzină de 15—20 mil. t la nivelul anului 1985. Se prevede că țările arabe vor consuma pentru rafinăriile și industriile petrochimice pe care le vor dezvolta circa 40% din producția actuală de țiței. Capacitatea de producție a instalațiilor de piroliză preconizate a se dezvolta se prevede a atinge în anul 1985 4,6 mil. t. etilenă.

— Datorită prețului redus al gazelor naturale din Iran, costul tonei de etilenă obținute prin cracarea etanului revine la 106 $/t, față de 225 $/t cît revine în Europa, prin piroliza benzinelor.

— În ceea ce privește proteinele obținute din microorganisme, prețul acestora în Europa variază între 332 și 372 $/t, față de 160—200 $/t făina de soia, de 140 $/t făina de semințe de bumbac și de 600 $/t făina de pește. În Libia, Egipt și Irak există posibilitatea construirii unor instalații de cîte 100 000 t/ta pornind de la *n*-parafine, iar în Arabia Saudită există posibilitatea construirii unor instalații cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, care vor reveni la prețuri mai mici decît cele realizate în Europa. Țările producătoare de țiței din Orientul Mijlociu preconizează și dezvoltarea unor mari capacități de producție de metanol.

— Evoluția dinamicii producției de materiale plastice a fost determinată în mare măsură de evoluția consumului acestora, care, pe plan mondial, a înregistrat în ultimii ani indici de creștere ridicați. Astfel, în țările vest-europene, consumul pe locuitor a crescut de la 29,6 kg în 1970 la 45,5 kg în 1974, respectiv cu un indice mediu anual de 11,4%. Pentru perioada 1975—1980 se întrevede o reducere a indicelui de creștere a consumului. Defalcat pe principalele sectoare consumatoare, indicele mediu anual de creștere a consumului de materiale plastice în țările vest-europene, estimat în perioada 1975—1980 la 7,5%, se prezintă astfel:

— ambalaje	7,4
— construcții	6,8
— transporturi	5,5
— agricultură	8,4
— industria electronică	7,8
— bunuri de consum	8,0
— jucării	8,5
— alți consumatori	8,6

În sectorul de construcții, care în prezent consumă 23% din consumul total de materiale plastice, s-a înregistrat în perioada 1970—1974 un indice mediu de creștere a consumului de 12,2%/an, față de 6,8%/an cît se întrevede în perioada 1975—1980.

În sectorul agricol, în care materialele plastice au început să fie larg introduse abia în urmă cu un deceniu, se întrevăd cei mai ridicați indici de creștere a consumului. În anul 1974, pe plan mondial consumul de materiale plastice în agricultură a atins 800 000 t, locul întîi printre țările consumatoare ocupîndu-l Japonia, cu 200 000 t/an, iar locul al doilea S.U.A., cu 95 000 t/an.

Consumul de materiale plastice în țările vest-europene estimat la nivelul anului 1980 pe consumatori în procente din totalul consumului pe produs, este dat în tabelul 1.

În ceea ce privește alegerea celor mai convenabile materii prime pentru etilenă, se manifestă din ce în ce mai net tendința, ca în lipsa gazelor naturale, să se renunțe la benzina de piroliză, înlocuind-o cu țițeiul brut.

În afara creării unei situații de o mai mare independență în producția de olefine, și nu în funcție de producția de benzină de piroliză a rafinăriilor, folosirea țițeiului brut în fabricarea etilenei mai prezintă și următoarele avantaje: se obțin cantități mai mici de subproduse, este necesară o cantitate mai

Tabelul 1

Sector consumator	PE jd	PE id	PP	PVC	PS	ABS	Poliuretani	Poliesteri	Acrilați
Ambalaje	61,2	61,3	25,0	14,8	39,8	4,0	2,0	—	—
Construcții	5,1	4,5	4,3	49,3	14,1	4,8	6,1	26,7	12,9
Transporturi, utilaje	3,3	5,4	26,7	11,0	15,4	78,0	35,4	34,9	11,3
Agricultură	7,2	0,9	4,3	3,6	—	—	—	—	—
Industria electrotehnică	3,0	0,7	0,3	3,7	6,6	0,8	0,3	9,3	—
Bunuri de consum	6,4	8,1	8,6	1,2	7,2	4,8	2,3	—	—
Jucării	3,4	5,9	5,2	2,6	8,0	2,4	—	—	—
Alți consumatori	10,4	13,2	25,6	13,6	9,7	5,2	22,5	29,1	72,8
Total consum	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelul 2

	Benzină de piroliză	Țiței brut
Acetilenă	15	200
Propilenă	590	135
Fracțiunea C_4	359	90
Fracțiunea B.T.X.	990	435
Gudroane-	—	583
Combustibili	840	600

redusă de materii prime, iar cota de amortizare a instalației este mai mare. Astfel, pentru obținerea a 1 000 t etilenă, în loc de 3 789 t benzină de piroliză, care necesită 16 000 t țiței, se folosesc numai 3 050 t țiței brut. În cazul fabricării benzinei de piroliză rezultă, în comparație cu cazul folosirii de țiței brut, următoarele cantități de subproduse la 1 000 t etilenă, tabelul 2.

Aspectele cele mai interesante prezentate în cadrul seminarului de la Bagdad sînt cele legate de dezvoltarea industriei petrochimice în țările din Orientul Mijlociu în deceniul 1980—1990. În acest sens, în tabelul 3 se indică estimativ capacitatea de producție a țărilor arabe, în procente din consumul unor țări mari consumatoare, la nivelul anului 1990.

Tabelul 3

	Europa de Vest	S.U.A.	Japonia
Etilenă	18	19	52
Propilenă	3	4	11
Butadienă	10	6	21
Benzen	7	5	15
Ortoxilen	10	14	43
Paraxilen	19	6	19
Clorură de vinil	12	21	31
Stiren	12	15	28
Polietilenă de înaltă densitate	16	13	56
Polietilenă de joasă densitate	21	26	58
Polipropilenă	5	6	17

În tabelul 4 se indică estimativ capacitatea de producție a țărilor arabe, în procente din capacitatea de producție ce se va prevede în perioada 1980—1990, în alte țări.

Tabelu 4

	Europa de Vest	S.U.A.	Japonia
Etilenă	35	38	120
Propilenă	15	—	60
Butadienă	475	38	—
Benzen	22	46	40
Ortoxilen	19	33	1000
Paraxilen	168	16	64
Clorură de vinil	30	40	100
Stiren	29	47	53
Polietilenă de înaltă densitate	34	23	686
Polietilenă de joasă densitate	41	43	230
Polipropilenă	8	10	125

Desigur, producția noilor instalații este destinată în mică măsură consumului intern al acestor țări, majoritatea producției fiind destinată exportului.

Unele aspecte tehnico-economice în fabricarea clorurii de vinil

Toxicitatea clorurii de vinil monomer a generat o oarecare incertitudine în ceea ce privește dezvoltarea producției de monomer și polimer în anii care urmează. Cu toate că nici pînă în prezent autoritățile de resort din diferite țări nu au ajuns la un acord cu privire la limita maximă admisibilă în atmosfera de lucru, specialiștii dintr-o serie de țări vest-europene estimează că în perioada 1976—1981 creșterea consumului de policlorură de vinil va atinge un indice mediu anual de 8%, pe plan mondial.

În țările vest-europene, în anul 1973, consumul a atins 3,7 mil. t, dar scăderea bruscă a consumului în perioada 1974—1975 va duce la situația ca nivelul de consum atins în 1973 să nu mai poată fi atins înainte de anul 1978. Capacitatea nominală a instalațiilor de clorură de vinil monomer în țările vest-europene este de circa 5 mil. t., ceea ce reprezintă o capacitate efectivă de 4,4—4,5 mil. t. Din compararea cifrelor prezentate (capacități-consum), rezultă un excedent de capacitate instalată care se va menține pînă în 1978. Acest excedent, însă, în realitate este mai mare decît diferența dintre capacitatea instalată și consum, întrucît în anul 1973 Norvegia a importat 46 000 t clorură de vinil monomer din S.U.A., Anglia 16 000 t și Belgia 10 000 t. Conform previziunilor preliminare, și împotriva unui excedent real de capacitate, se estimează că pînă în anul 1980 se vor construi și se vor pune în funcțiune în țările vest-europene două sau trei instalații de clorură de vinil de peste 200 000 t/an fiecare. Astfel, în Norvegia se prevede construirea unei instalații de 300 000 t/an, iar în Belgia a unei instalații de 250 000 t/an.

Întrucît cele două materii prime, clorul și etilena, au o pondere de 75% din costurile clorurii de vinil, iar prețul acestora va crește în anii următori, realizarea unei noi instalații de clorură de vinil cu amortizarea investiției nu se mai poate asigura. Evoluția prețurilor clorurii de vinil, luînd ca bază prețul mediu al anului 1972 = 100, a fost următoarea: ianuarie 1974 = 225; iulie 1974 = 233; ianuarie 1975 = 242; iulie 1975 = 250. În trimestrul patru al anului 1975, pe piața vest-europeană prețul clorurii de vinil monomer a variat între 310 și 350 $/t, prețul minim fiind de 270 $/t.

În ceea ce privește costul clorurii de vinil monomer, în prețuri vest-europene exprimate în dolari/t, pentru o instalație de producție cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, acestea sînt:

— etilenă	0,47 t × 214 $/t	100,6 $
— clor	0,83 t × 106 $/t	66,8 $
— energie electrică	220 kWh × 0,014 $/k Wh	3,0 $
— abur	2 t × 3,6 $/t	7,2 $
— combustibil	1,1 mrd. kcal × 7$/mrd. kcal	7,8 $
— apă de răcire	250 m³ × 0,008	2,0 $
— catalizatori și chimicale		0,6 $
— amortizări, taxe		35,6 $
— manoperă, întreținere		8,4 $
— total cost		232 $

Ținînd seamă că efortul de investiții variază de la 15,2 mil. dolari, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an clorură de vinil, la 30 mil. dolari, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, costul unei tone de clorură de vinil variază de la 250 $/t, în cazul unei instalații de 100 000 t/an, la 232 $/t, în cazul unei instalații de 200 000 t/an și, respectiv, la 224 $/t, în cazul unei instalații de 300 000 t/an.

În ceea ce privește variația costului clorurii de vinil în funcție de variația prețului de achiziție al etilenei, situația este următoarea:

— în cazul în care prețul etilenei este de 190 $/t, costul clorurii de vinil revine la 210 $/t, în timp ce în cazul în care prețul etilenei atinge 214 $/t, prețul de cost al clorurii de vinil revine la 232 $/t. În cazul în care prețul etilenei atinge 232 $/t, prețul de cost al clorurii de vinil revine la 254 $/t.

Toate analizele economice legate de clorura de vinil pornesc de la faptul că unica tehnologie rațională folosită începînd din anul 1965 pe plan mondial la toate instalațiile noi este cea a oxiclorurării etilenei, care permite obținerea unui grad de conversie a etilenei în clorură de vinil de 96% și a clorului de 92%.

Principalele procedee folosite în țările capitaliste sînt următoarele:

— Procedeul Goodrich, aplicat în zece instalații, din care cea mai mare dispune de o capacitate de producție de

300 000 t/an. Ca agent de oxidare se foloseşte aerul în reactor cu pat fluidizat.
În aceleaşi condiţii de funcţionare mai sînt folosite şi următoarele procedee: procedeul Stauffer, aplicat în patru instalaţii, din care cea mai mare avînd o capacitate de producţie de 250 000 t/an, procedeul PPG, aplicat în două instalaţii, din care cea mai mare cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, şi procedeul japonez Mitsui Toatsu, aplicat într-o singură instalaţie, cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an. În sfîrşit, un ultim procedeu pentru fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurare echilibrată este procedeul Monsanto, aplicat într-o singură instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, la care ca agent de oxidare se poate folosi fie oxigenul, fie aerul.

Probleme de eficienţă în industria acidului sulfuric

Ani de-a rîndul, indicele de creştere a consumului de acid sulfuric al unei ţări era considerat ca un indice de dezvoltare a întregii industrii, datorită faptului că acest produs era consumat în majoritatea ramurilor industriale. Odată cu dezvoltarea intensivă a industriei de îngrăşăminte, acidul sulfuric a cîştigat un consumator a cărui pondere atinge în prezent peste o jumătate din consumul mondial de acid sulfuric. În ţările puternic industrializate, însă, ponderea industriei de îngrăşăminte printre consumatorii de acid sulfuric este de sub 50% din consumul total.
În ţările vest-europene pe ansamblu, 48% din consumul total de acid sulfuric este preluat de industria de îngrăşăminte, dar pe ţări ponderea este diferită: în R. F. Germania, Anglia şi Italia numai o treime din consumul total este preluată de industria de îngrăşăminte, restul de două treimi fiind preluate de ceilalţi consumatori.

Materia primă principală, în prezent, în industria acidului sulfuric o constituie sulful elementar, fie sub formă de sulf brut extras din zăcămînt, fie sub formă de sulf recuperat din rafinării, din gaze naturale sau din procese chimice. Avantajul principal al utilizării sulfului elementar constă în faptul că nu este un produs deficitar şi poate fi transportat uşor fie sub formă solidă, fie sub formă lichidă. În ceea ce priveşte nivelul de preţ al sulfului recuperat din industrie, acesta este echivalent celui al sulfului natural extras, deşi costurile sînt mai mici. Sulful recuperat este însă de o puritate ridicată.
Trebuie reţinut faptul că uzinele de acid sulfuric nu se amplasează în apropierea surselor de materii prime, ci în apropierea zonelor de consum, întrucît în aceste condiţii se pot realiza economii la transport, deoarece greutatea acidului sulfuric obţinut este de trei ori mai mare decît a sulfului folosit la fabricarea lui.
O a doua sursă de materii prime pentru industria acidului sulfuric o constituie sulfurile, dintre care cea mai utilizată este pirita. Din prelucrarea sulfurilor metalelor neferoase în industria metalurgică rezultă cantităţi importante de bioxid de sulf, care, pentru a nu polua mediul înconjurător, se valorifică la acid sulfuric. Din aceleaşi motive se valorifică şi hidrogenul sulfurat prin conversie directă printr-un procedeu de contact umed sau se transformă în sulf prin procedeul Claus, sulful rezultat fiind trecut în acid sulfuric. Toate instalaţiile moderne de acid sulfuric funcţionează prin procedee de contact, în care oxidarea bioxidului de sulf cu aer are loc în prezenţa unui catalizator pe bază de pentaoxid de vanadiu.
În cazul folosirii sulfului elementar ca materie primă, acesta este ars în stare topită într-un curent de aer, care a fost în prealabil uscat prin contact direct cu un flux de acid sulfuric într-un turn de uscare, în care aerul se introduce cu o presiune suficientă ca să antreneze bioxidul de sulf format prin arderea sulfului în întreaga instalaţie, fără să mai necesite vreo suflantă suplimentară.
Bioxidul de sulf rezultat, fie din arderea sulfului, fie din prăjirea sulfurilor metalice, este răcit împreună cu excesul de aer într-un schimbător de căldură, care valorifică căldura de reacţie. Apoi, amestecul de gaze, bioxidul de sulf şi aerul sînt introduse în reactorul de oxidare, în care, la temperaturi variind între 400 şi 600°C, în prezenţa pentaoxidului de vanadiu, are loc formarea trioxidului de sulf. Gazele rezultate din reacţie sînt răcite cu valorificarea căldurii şi apoi sînt introduse într-un turn de absorbţie, în care în prezenţa apei are loc formarea acidului sulfuric.
Introducerea unei a doua trepte de absorbţie a avut loc ca urmare a necesităţii reducerii conţinutului de bioxid de sulf în gazele reziduale. După ultima absorbţie, gazele reziduale sînt reîncălzite şi reintroduse în reactor pentru o nouă conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf, înainte de o absorbţie finală.
În ceea ce priveşte presiunea de lucru, marea majoritate a instalaţiilor de acid sulfuric lucrează practic la presiunea atmosferică. Companiile CIL din Canada şi PVK din Franţa lucrează, însă, la presiuni de ordinul a cinci atmosfere, realizînd un grad de conversie mai mare şi un volum mai redus al instalaţiei. În aceste condiţii, aerul atmosferic este supt prin instalaţia de uscare de către un compresor centrifugal, iar cantitatea de catalizator necesară este mai redusă (75 l/t zi acid produs). Absorbţia trioxidului de sulf rezultat are loc în două trepte. Gazele reziduale sînt reîncălzite şi apoi sînt trecute printr-o turbină de expansiune, pentru recuperarea energiei. Cu toate acestea, necesarul energetic suplimentar pe tona de acid sulfuric, în cazul instalaţiilor sub presiune, este de 65 kWh/t.
Compania CIL susţine că la o presiune de 23 at, folosind un gaz cu un conţinut de 9% bioxid de sulf, se poate realiza un grad de conversie de 99,7%, gazul rezultat intrînd în absorber cu numai 300 p.p.m. bioxid de sulf, din care 90% este reţinut. În aceste condiţii, gazele reziduale nu conţin mai mult de 30 p.p.m. bioxid de sulf. Pericolul de coroziune este mai mare în cazul instalaţiilor sub presiune, comparativ cu cele care funcţionează la presiunea atmosferică.
În tabelul 1 se indică principalele procedee folosite în prezent şi capacităţile maxime ale instalaţiilor.

Tabelul 1

Procedeul	Numărul instalaţiilor realizate	Capacitatea maximă a instalaţiei, t/zi
Bamag	61 începînd din 1960	1000
Bayer-Lurgi	peste 400	2000
Chemico	60 începînd din 1960	1500
Monsanto	peste 600	2000
Polimex	58 din 1960	1500
Rhone-Poulenc	23	800

În continuare se descriu principalele caracteristici ale procedeelor menţionate.
În procedeul Bamag, gazele care părăsesc cuptorul de ardere a sulfului conţin 18% bioxid de sulf. Căldura de reacţie este preluată de un schimbător de căldură integrat în cuptor. În cazul folosirii piritei, gazele rezultate din prăjirea acesteia conţin 14% bioxid de sulf. Răcitoarele sînt integrate în cuptoare. După desprăfuire, gazele sînt comprimate cu ajutorul unei turbosuflante. Tipul de răcitoare folosit depinde de condiţiile în care funcţionează instalaţia. Se folosesc fie răcitoare cu stropire, fie schimbătoare spirale, fie schimbătoare plate cu protecţie anodică. Instalaţiile care folosesc acest procedeu realizează un acid sulfuric cu concentraţii variind între 95 şi 98,4 %.
Compania Bayer-Lurgi a pus la punct un număr mare de variante incluzînd şi duble absorbţii şi folosind ca materie primă sulful, sulfuri sau hidrogenul sulfurat. De asemenea s-a experimentat şi arderea sulfului în oxigen sau într-un curent de aer îmbogăţit în oxigen. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că nu se formează oxizi de azot chiar atunci cînd arderea sulfului decurge la o temperatură de 2 000°C. Un alt avantaj al folosirii oxigenului constă în faptul că volumul instalaţiei se reduce la o treime. Acest procedeu nu a fost industrializat.

O altă variantă pusă la punct de Lurgi este procedeul Peracidox, în care se asigură reducerea conținutului de bioxid de sulf rezidual la sub 50 p.p.m.
În procedeele convenționale umiditatea este îndepărtată cu grijă, pentru a reduce coroziunea la minimum și pentru a se împiedica formarea ceții de acid în gazele reziduale. În procedeul de contact umed, gazele de reacție pot conține umiditate, dar nu pot conține hidrogen sulfurat. Gazele conținînd sub 10% hidrogen sulfurat trebuie arse cu o cantitate suplimentară de combustibil, pentru obținerea bioxidului de sulf. În procedeul de contact umed, gazele intră în reactor la 440°C. Din reactor, gazele sînt trecute în absorber, de unde sînt trecute prin filtre ceramice, care împiedică răspîndirea în atmosferă a ceții de acid. Instalația realizează un acid cu o concentrație de numai 78%. Consumul de materii prime și gradul de conversie în cazul instalațiilor prin procedeul umed sînt similare cu variantele convenționale ale procedeului Bamag, dar consumurile de utilități sînt mai mari. Instalațiile echipate cu dublă absorbție asigură o conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf de 99,5%. În procedeul umed gradul de conversie este de numai 98%, consumul de energie electrică de 35—45 kWh/t, consumul de apă de răcire de 20—30 m³/t, iar producția de abur de 1 t/t acid sulfuric produs. Licențiatorul procedeului Bayer este firma Chemibau.
Procedeul Chemico se caracterizează printr-o dimensionare propice a instalației și prin folosirea unui catalizator propriu de pentaoxid de vanadiu moderat cu potasiu. Instalația este echipată cu un absorber intermediar montat după al doilea strat catalitic, iar generatorul de abur supraîncălzit este montat în interiorul reactorului, după al treilea strat de catalizator. Gradul de conversie al bioxidului de sulf la trioxid de sulf este similar celui atins în procedeul Bamag.
Compania Monsanto a realizat un număr mare de variante tehnologice, care se construiesc prin companiile Sin-Chem, Heurtey și De Nora; printre acestea figurează și un procedeu de obținere a acidului sulfuric pornind de la gips sau de la anhidrid, un procedeu umed folosind ca materie primă hidrogenul sulfurat, precum și două procedee de utilizare a reziduurilor bogate în sulf, din rafinării.
Schimbătorul de căldură este integrat în reactorul de oxidare a bioxidului de sulf, și construcția lui asigură o serie de avantaje.
În cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi acid sulfuric 100%, la o concentrație de 93—98,5, cu dublă absorbție și al cărei volum de investiții la limita bateriei este estimat, în prețuri vest-europene, la 8 mil. dolari în cazul folosirii sulfului, și la 12 mil. dolari, în cazul folosirii piritei, prețul de cost al tonei de acid sulfuric în dolari pe tonă este redat în tabelul 1.
Din compararea acestor date rezultă că în cazul valorificării cenușilor de pirită costul tonei de acid sulfuric este cu o treime mai mic decît în cazul folosirii sulfului. Prețul de cost al acidului sulfuric rămîne în continuare mai mic în cazul folosirii piritei în locul sulfului, chiar și în ipoteza nevalorificării cenușilor de pirită, dar numai cu circa 5 dolari/t. În ceea ce privește emisiunile de noxe, în cazul unei instalații cu o singură absorbție concentrația de bioxid de sulf în gazele reziduale atinge 1 500 p.p.m. și 20 mg/m³ ceață de acid, față de 300 p.p.m. bioxid de sulf și 20 mg/m³ ceață de acid, în cazul instalațiilor cu dublă absorbție.

Tabelul 1

Materii prime, materiale etc.	Preț unitar	Folosind sulful		Folosind pirita	
		consum specific	preț, $/t	consum specific	preț, $/t
Sulf	65 $/t	0,33	21,45	—	—
Pirite	12 $/t	—	—	0,75	9,00
Cenuși	10 $/t	—	—	0,49	—4,90
Total materii prime					4,10
Apă pt. cazane	0,5$/t	1,2	0,60	1	0,50
Apă tehnologică	0,125$/t	0,2	0,03	0,3	0,04
Apă de răcire	0,5$/t	30	0,15	56	0,28
Energie electrică	0,0175 $/kWh	48	0,84	93	1,63
Abur	2,5$/t	1,1	—2,75	0,9	—2,25
Total utilități			—1,73		—0,20
Manoperă	8 000$/an om	3 oameni pe schimb	0,22	5 oameni pe schimb	0,36
Întreținere			0,60		1,55
Supraveghere			0,82		1,91
Total manoperă			1,64		3,82
Amortizări, taxe			8,25		12,00
Total cost, $/t acid sulfuric			30,21		20,12

Procedeul Polimex, pus la punct în R. P. Polonă, folosește un filtru de carbon pentru filtrarea sulfului topit destinat arderii. Cuptorul este de tip ciclon. Din cuptor, gazele rezultate au 11% bioxid de sulf. În varianta cu dublă absorbție absorberul intermediar este amplasat înaintea ultimului strat de catalizator. După primele trei straturi de catalizator se realizează un grad de conversie de 90%, iar după trecerea prin celelalte straturi de catalizatori gradul de conversie al sulfului atinge 99,5%. Absorbția trioxidului de sulf se realizează cu un randament de 99,9%. Ceața de acid în gazele reziduale este între 10 și 50 mg/m.³

tehnico-științifice

Procedeul Chiyoda de desulfurizare a gazelor de termocentrală

Cu ocazia unei conferințe ținute la Londra în septembrie 1975, au fost date publicității unele amănunte în legătură cu perfecționările și performanțele realizate de procedeul nipon Chiyoda de desulfurizare a gazelor de termocentrală, de la aplicarea sa industrială în 1972 și pînă în prezent. Prima instalație realizată pentru Nipon Mining purifică 35 000 m³/h gaze. Ulterior, s-au mai construit 14 asemenea instalații, cu o capacitate orară care variază între 700 și 100 000 m³ gaze, cu un conținut de SO_2 cuprins între 500 și 2000 p.p.m. După purificare, conținutul de SO_2 din gaze scade la sub 0,02 g/m³, ceea ce asigură limita impusă de legile în vigoare din Japonia, de 0,1 p.p.m./h. Ținînd seama că această țară importă din Orientul Mijlociu petrol cu conținut ridicat de sulf, controlul poluării cu SO_2 a devenit o problemă care trebuie rezolvată urgent.
În această situație, Societatea niponă Chiyoda a pus la punct un procedeu cunoscut sub denumirea de Thoroughbred 101, care se bazează pe absorbția și oxidarea catalitică a SO_2 într-o soluție diluată de acid sulfuric 2—3%, care servește ca absorbant. Bioxidul de sulf este oxidat de către oxigenul din aer pentru a forma acid sulfuric. Soluția diluată de acid sulfuric este tratată cu var, pentru a precipita ionii de sulfat sub formă de gips. Cristalele de gips se separă prin centrifugare, iar soluția-mamă acidă se recirculă în proces. Absorbția se realizează într-o coloană cu umplutură. Viteza de absorbție este considerabil mai mare decît cea realizată atunci cînd are loc numai un

fenomen fizic. Aparatul de oxidare constă dintr-o coloană de barbotare cu aer, cu talere perforate. Pentru a accelera oxidarea bioxidului de sulf se folosește un catalizator special. Această coloană poate fi montată separat sau combinată cu absorberul.
În continuare se prezintă cîteva date obținute într-o instalație industrială pentru recuperarea SO_2 din gazele de ardere de la o termocentrală de 250 MW care utilizează petrol cu 3% S. proiectată la jumătatea anului 1973, în funcțiune la jumătatea anului 1974.

Utilități și consumuri

Condiții de exploatare

Randament recuperare SO_2	= 90%
Timp de funcționare	= 7 000 h/an
Costuri medii de exploatare	= 0,025 dolari/kWh

Utilități și catalizator:

— Var	= 4,8 t/h
— Catalizator (soluție 40%, 9 cenți/lb)	= 71 lb/h
— Vapori	= 3 300 lb/h
— Apă industrială	= 17 000 gal/h
— Energie electrică	= 5 000 kW
— Mînă de lucru	= 2 operatori/schimb

Fabricarea amoniacului cu randamente de conversie ridicate

Societatea Montedison aplică la scară industrială o variantă mult îmbunătățită de fabricare a amoniacului, care asigură o conversie ridicată și o recuperare de căldură foarte mare, circa 8 mil. kcal/t NH_3, ceea ce duce la obținere de abur cu o presiune de 130 kg/cm^2.
Acest procedeu a fost studiat în 1968 într-o instalație pilot de 150 t/zi și apoi a fost aplicat, în 1970 în India în două instalații industriale de 600 t/zi fiecare. De asemenea, tot în India la sfîrșitul anului 1975 au intrat în funcțiune alte două fabrici de 600 t/zi, una la Namaup care folosește ca materie primă gazul natural, iar cealaltă la Barauni, care lucrează cu produse nafta. În prezent sînt la fază de proiectare două instalații de 1500 t/zi care urmează a fi realizate în U.R.S.S., în cadrul contractului semnat în 1973.
Pe scurt, procedeul este următorul: după desulfurizare, materia primă (gazul natural, gazul de rafinărie sau hidrocarburile lichide) este preîncălzită și introdusă în reformerul primar, unde reacționează cu vaporii de apă, în prezența unui catalizator de nichel, pentru a forma hidrogenul și bioxidul de carbon. Efluentul care conține metan nereacționat trece în cel de-al doilea reformer împreună cu aerul necesar procesului, pentru a obține un raport hidrogen: azot de 3 : 1.
Curentul de gaz care părăsește cel de-al doilea reformer este răcit pentru a schimba temperatura de intrare la conversie, obținîndu-se astfel abur cu o presiune de 130 kg/cm^2.
Bioxidul de carbon este îndepărtat după procedeul Giammarco, prin spălare cu o soluție de carbonat de potasiu activată cu glicocol. Recuperarea finală a bioxidului de carbon se face prin metanizare. Gazul de sinteză astfel purificat este comprimat la 250—280 kg/cm^2, este amestecat cu gaz recirculat și apoi este introdus la faza de sinteză. Coloana de sinteză se caracterizează prin: existența a trei straturi adiabatice de catalizator Montedison, un schimbător de căldură montat în interiorul acesteia și un fascicul de tuburi interioare pentru recuperarea căldurii de reacție, cu obținerea de abur de presiune ridicată. Gazele care părăsesc soba de sinteză au un conținut de 18,5% vol. amoniac. După răcire și separarea amoniacului, gazele nereacționate se recirculă. Conversia mare care are loc în coloana de sinteză are ca efect un consum scăzut de energie pentru recirculare și răcire.
În continuare se prezintă unele performanțe ale procedeului, în cazul unei instalații de 1 500 t/zi, folosind ca materie primă gazele naturale (per t NH_3).

1. Materii prime:	
— gaz natural pentru proces, mil.kcal	5,42
2. Utilități și materiale auxiliare	
— gaz natural combustibil, mil.kcal	2,41
— petrol combustibil, mil.kcal	0,17
— energie electrică, kWh	9
— apă demineralizată, m^3	4
— apă de răcire, m^3	220
3. Catalizator și chimicale, dolari	0,6
4. Recuperări:	
— bioxid de carbon pentru uree	în funcție de necesar
— condensate de la turbină, m^3	1,9
— condensate din proces, m^3	1,4

Un nou agent tixotropic

Societatea japoneză Nynas Petroleum a anunțat că a început producția unui nou agent tixotropic pe bază de silice, care poate fi fabricat la dimensiuni ale particulelor de 7—14. 10^{-9} m. Produsul, cu denumirea comercială Fluosil, care se obține prin hidroliza tetrafluorurii de siliciu la temperatură ridicată, formează rețele tridimensionale și din aceste motive se utilizează ca agent pentru controlul și creșterea viscozității și tixotropicității unor substanțe, cum ar fi: vopselele și materialele plastice. Datorită proprietăților sale de consolidare, Fluosilul este utilizat drept component al cauciucului siliconic. De asemenea, se folosește ca adaos în cerneala de tipografie, pentru controlul fluidității acesteia, sau ca agent antiaglomerant, pentru materialele depozitate în vrac.

Un nou catalizator pentru recuperarea NO_x

În cadrul lucrărilor întreprinse privind desulfurizarea gazelor de ardere de la termocentrală, cercetătorii de la Societatea niponă Hitachi au descoperit un catalizator eficient pentru descompunerea oxizilor de azot din aceste gaze. S-a observat că reacția dintre oxizii de azot și amoniac are loc cu o viteză foarte mare în prezența cărbunelui activ impregnat cu brom.
Prin tehnica pusă la punct în cadrul Societății Hitachii, s-a ajuns ca 80% din oxizii de azot să fie distruși la 100°C și peste 97% la 130°C. Pînă în prezent nu este cunoscut un alt catalizator care să fie activ la o temperatură așa de joasă. Catalizatorul se obține prin impregnarea cărbunelui cu o soluție de bromură de amoniu 1—5%.

Procedeu de distrugere a formaldehidei din efluenții lichizi

Societatea Degussa a elaborat un nou procedeu de epurare a apelor reziduale de la fabricile de formaldehidă.
Datorită toxicității aceste ape, care conțin formaldehidă, nu pot fi evacuate fără un tratament adecvat.
Recuperarea formaldehidei din asemenea ape prin distilare nu este economică, datorită conținutului foarte scăzut, și anume de 1—3%.
Conform tehnologiei Degussa, formaldehida poate fi distrusă cu apă oxigenată, hidroxid de calciu sau de sodiu. În acest caz, rezultă efluenți netoxici, care nu mai necesită un tratament suplimentar biologic sau de altă natură.

Un nou medicament antiinflamatoriu

Testele chimice efectuate în U.R.S.S., precum și în Franța de către compania Roger Bellon au confirmat siguranța și utilitatea noului medicament sovietic Etimizol.
Acesta, intrat de curînd în producție, stimulează formarea hormonilor naturali care ajută respirația și reduce procesul inflamatoriu al bronhiilor, spre deosebire de hormonii sintetici, care reduc considerabil producerea hormonilor naturali.
Se afirmă că în urma tratamentului cu medicamentul arătat s-a redus la jumătate decesul noilor născuți cu deficiențe respiratorii.

* * *

• cooperare - dezvoltare

În anul 1975 pe baza cooperării întreprinderilor Techmaşexport din U.R.S.S. şi Polimex-Cekop din R. P. Polonă s-au livrat în U.R.S.S. 3 fabrici de acid sulfuric. În total, în ultimii ani, R. P. Polonă a livrat în U.R.S.S. 25 de fabrici de acid sulfuric, cu o capacitate care cuprinde 30% din producţia sovietică de acid sulfuric. Ultimul contract semnat prevede ca Polimex-Cekop să livreze, prin Techmaşexport, în U.R.S.S. alte 3 fabrici de acid sulfuric, în perioada anilor 1976—1977. Instalaţiile acestor fabrici vor începe să funcţioneze în anul 1978. Totodată, specialiştii polonezi pun la punct planuri tehnice pentru livrarea în U.R.S.S. a unei fabrici de acid sulfuric, cu o producţie de 750 mii t şi cu intrarea în funcţiune pînă în 1980.

★

U.R.S.S. a încheiat un acord cu India privind livrarea materialelor şi a echipamentelor necesare construirii unei rafinării la Mathur, în India. Noua rafinărie urmează să aibă o capacitate anuală de prelucrare de 6 mil. t ţiţei.

★

Grupul de laboratoare farmaceutice PLIVA din Zagreb — R. S. F. Iugoslavia — îşi modernizează instalaţiile actuale şi construieşte altele noi. Pînă în anul 1980 se prevede, datorită alocării a 700 mil. dinari, dublarea producţiei. În anul 1975 au început să producă laboratorul de la Savski Marof, înzestrat cu tehnologii furnizate de firma elveţiană CIBA — GEIGY, şi laboratorul de la Kalinovka, unde se obţin medicamente pentru uz veterinar. Vechiul laborator din Hrcatski Leskovac va fi amenajat pentru fabricarea medicamentelor oftalmologice, iar noul laborator de la Cakovac pentru produse cosmetice.

★

La rafinăria din Rijeka — din R. F. S. Iugoslavia, au intrat în funcţiune noi instalaţii, astfel încît capacitatea de producţie a atins 20 mii t ţiţei/zi. Odată cu prelucrarea ţiţeiului se dezvoltă şi chimizarea prin transformarea acestuia în produse petrochimice. Astfel, se pregăteşte construirea unui complex petrochimic la Krk, o insulă în Adriatica. Lucrările de construcţii vor dura 6 ani, iar în 1982 acest complex petrochimic urmează să fie considerat ca cel mai mare din R. F. S. Iugoslavia.

★

În R. P. Polonă se pregăteşte construirea unei importante uzine de fabricare a maşinilor şi a materialelor pentru industria chimică organică, petrochimică şi anorganică. Uzina va fi construită în mai multe etape, va avea un număr de 30 000 de lucrători şi va depinde de uniunea constructorilor de maşini şi materiale pentru industria chimică Metalchen, care grupează 14 fabrici.

★

Societatea Polimex — Cekop a semnat în septembrie 1975 un contract cu grupul Burmah din Anglia potrivit căruia acesta va construi un complex de policlorură de vinil, care va fi amplasat la Wloclawek — Polonia.
Valoarea contractului este de 125 mil. lire sterline, investiţiile fiind prevăzute să se realizeze în trei ani. Contractantul principal este Petrocarbon Development care face parte din grupul amintit. Complexul prevede o instalaţie de electroliză cu o capacitate de 180 000 t/an clor şi 197 000 t/an hidroxid de sodiu, sub formă de soluţie 50%; aceasta va fi prima din Europa care va lucra după tehnologia Diamond-Shamarock; o fabrică de clorură de vinil de 205 000 t/an realizată după procedeul P.P.G.- Industries, o secţie de prelucrare a deşeurilor de hidrocarburi clorurate la tetraclorură de carbon şi percloretilenă, cu o capacitate de 40 000 t/an, o fabrică de solvenţi şi instalaţia propriu-zisă de policlorură de vinil, de 200 000 t/an, care va lucra după tehnologia Shin-Etsu.
Pentru rezolvarea problemei poluării mediului, efluenţii cloruraţi vor fi incineraţi după tehnologia U.C.A.R. a firmei Union Carbide, cu obţinerea ca subprodus a acidului clorhidric.

★

Cu asistenţă tehnică primită din partea R. S. Cehoslovace şi a Italiei s-a extins şi s-a modernizat rafinăria de petrol din Homs, una dintre marile întreprinderi industriale din Siria. În 1975, capacitatea productivă a complexului petrolier de la Homs s-a ridicat la peste 5 mil. t ţiţei prelucrat, urmînd ca aceasta să crească în viitor considerabil.

★

Între R. D. Vietnam şi Japonia se negociază un contract pentru livrarea unei mari instalaţii chimice, care urmează să fie amplasată lîngă Hanoi. Noua instalaţie va produce zilnic 300 t fosfat de amoniu, 330 t acid fosforic şi 830 t acid sulfuric din rocă fosfatică disponibilă în R. D. Vietnam. O cotă-parte din producţia anuală, de circa 90 mii t fosfat de amoniu, care va fi realizată în acest complex, va fi livrată cooperativelor agricole din Japonia.

★

În cadrul planului de colaborare pe perioada 1976—1980 semnat între U.R.S.S. şi R. S. Cehoslovacă, aceasta va furniza Uniunii Sovietice un complex de amoniac — uree.

★

Societatea Linde a semnat cu China National Technical Import primul contract pentru construirea unei fabrici petrochimice în R. P. Chineză. Acesta prevede asigurarea procedeului, ingineria, proiectarea, precum şi livrarea marii majorităţi a echipamentului necesar penpentru o instalaţie de benzen, cu o capacitate anuală de 100 000 t. Ca materie primă se vor utiliza gazele de piroliză, fabrica urmînd să lucreze după procedeul Pyrotol, care prevede hidrogenarea în două trepte şi dezalchilarea catalitică. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1978.

★

Industria de prelucrare a ţiţeiului şi petrochimia cunosc în Iran o mare dezvoltare. Cele mai mari complexe petrochimice sînt instalate la: Shiraz (52 000 t/an uree, 30 000 t/an azotat de amoniu, 63 000 t/an sodă calcinată, în construcţie noi instalaţii de îngrăşăminte complexe); la Abadan (20 000 t/an PVC, 12 000 t/an dodecilbenzen, 24 000 t/an sodă caustică); la Shahpur — cel mai mare complex (170 000 t/an amoniac, 251 000 t/an sulf, 150 000 t/an uree, 41 000 t/an acid fosforic). Pe insula Charg din Golful Persic se recuperează din gazele asociate mari cantităţi de sulf şi gaze petroliere lichide. Dezvoltarea viitoare a petrochimiei iraniene se va face pe baza cooperării întreprinse de societatea de stat National Petrochemical Company. Pentru anii următori se prevede punerea în funcţiune a următoarelor unităţi industriale: instalaţii

de negru de fum, cu o capacitate de 15 000 t/an, care va fi majorată la 30 000 t/an; o instalație de dioctilftalat, cu o capacitate de 40 000 t/an; instalații de producere a etilenei și propilenei; instalații pentru obținerea de: acrilonitril, metacrilat de metil, acid tereftalic etc. Firma Iran-Japan Petrochemical Company va contribui la construirea unui mare complex petrochimic la Bandar Shapur, care va fi un mare producător de produse olefinice și aromatice. Pentru realizarea importantelor proiecte de dezvoltare a industriei petrochimice, Iranul va aloca în următorii 10 ani circa 18 miliarde dolari, ceea ce îi va permite să participe ca partener important în petrochimia mondială.

★

În Peru a început exploatarea la scară industrială a zăcămîntului de roci fosfatice de la Bayovar. S-a anunțat că la început capacitatea de producție va fi de 800 000 t/an.

★

Societatea franceză Creusot-Loire construiește în Portugalia, la Estarejja, pe baza unui contract semnat cu Amoniaco Portugues, o fabrică de anilină, care va intra în funcțiune în anul 1978. Ingineria va fi efectuată de Speichim. Nitrobenzenul obținut după procedeul Meissner va fi apoi convertit în anilină după tehnologia Tolochimie. Instalația va avea o capacitate de 50 000 t/an, iar valoarea contractului este de 80 mil. franci.

★

În Belgia, în zona industrială Keumiee — Namur, firma Air Products construiește pe o suprafață de 10 ha o instalație pentru obținerea unor gaze speciale, foarte pure, cum sînt: azot, kripton, xenon, hexafluorură de sulf și etilenă, care vor satisface cererea de pe piața europeană. O fabrică asemănătoare, construită de aceeași societate, este deja în funcțiune în Anglia.

★

Societatea Cyanamid din Anglia investește 4,6 mil. lire într-o instalație de produse farmaceutice pe care o construiește la Gosport, pentru fabricarea unor medicamente, descoperite și puse la punct în cadrul laboratoarelor de cercetare ale companiei Lederle din S.U.A.
Dintre acestea se menționează medicamentele psihotropice, folosite în tratamentul bolilor mintale. Instalația va intra în funcțiune în cursul acestui an.

★

La sfîrșitul anului 1975 a intrat în funcțiune la Castres-Franța prima instalație pentru fabricarea trihidroxietilizocianatului (THEIC) construită de Societé des Produits Chimiques de la Montaigne Noire. Produsul finit se va utiliza la obținerea rășinilor izolatoare pentru tratarea cablurilor.

★

Societatea vest-germană Haarmann-Reimer a anunțat că a început să producă fabrica de anisaldehidă, produsul urmînd să fie pus pe piață la sfîrșitul acestui an. Anisaldehida se utilizează în industria farmaceutică, la galvanizare și în industria cosmetică, pentru parfumuri. Firma amintită intenționează să fabrice o serie de derivați ai acesteia, cum ar fi: anisaldehidbisulfat, anisalcool și esteri anisil.

★

Societatea spaniolă Paular a obținut aprobarea guvernului pentru a construi la Tarragona — Spania o fabrică de metacrilat de metil, cu o capacitate anuală de 85 000 t, a cărei producție va începe în 1978. Una dintre materiile prime necesare, și anume acidul cianhidric, există în cadrul aceluiași combinat de la instalația de acrilonitril de 75 000 t/an, care urmează să intre în funcțiune în 1977.

★

În cadrul programului de dezvoltare anunțat de Societatea engleză ICI și evaluat la 40 mil. lire, se va construi la Lostock o instalație de electroliză cu o capacitate anuală de 80 000 t clor. Aceasta va lucra după tehnologia ICI-Solvay care prevede utilizarea anozilor de titan pușI la punct de cele două societăți. Darea în funcțiune este planificată pentru prima jumătate a anului 1977, cînd se va închide instalația existentă. Cea de-a doua unitate de electroliză urmează să se construiască în următorii doi ani la Runcorn. Ea va avea o capacitate de 130 000 t/an clor și va costa 14 mil. lire. Odată cu anunțarea noilor investiții, ICI a publicat și date în legătură cu fabrica de acid azotic pe care o montează la Billingham. Cu o capacitate de 175 000 t/an, instalația va lucra după un procedeu propriu îmbunătățit, care permite scăderea conținutului de NO_x din gazele de emisie pînă la valoarea impusă de legislația în vigoare.
Societatea Uhde răspunde de inginerie și construcție, care urmează să se termine la sfîrșitul anului 1977.

★

Societatea Toray Industries-Japonia construiește cea de-a doua instalație pentru fabricarea fibrelor carbon, care urmează să intre în funcțiune în 1977. În acest fel Japonia devine cel mai mare producător din lume. Noua instalație va avea o capacitate de producție de 30 t/lună, față de cea existentă la Ehime, de 13 t/lună.
O mare parte din produsul finit se va exporta, în special, în S.U.A., unde industria aeronautică solicită cantități sporite de asemenea fibre.

★

Pentru a asigura apa necesară celor două centrale termonucleare pe care le construiește în Iran Krafwerk Union, societatea Lurgi va realiza o instalație de desalinare a apei.
Aceasta răspunde de inginerie și construcție și va aplica procedeul cu evaporatoare cu tub vertical care îi aparține.

★

Societatea americană Monsanto Polymers a concesionat companiei nipone Daicel licența pentru tehnologia de fabricare a acidului acetic utilizînd ca materie primă metanolul.
Aceasta va construi în regiunea Kansai o fabrică cu o capacitate de 150—200 000 t/an, care urmează să intre în funcțiune în 1979. Prima instalație de acest fel din Japonia aparține Societății Nippon Synthetic Chemical Industry, va avea o capacitate de 200 000 t/an și va fi dată în producție la jumătatea anului 1977.

★

În Turcia s-au terminat lucrările de dezvoltare a combinatului de îngrășăminte complexe de la Samsun, care devine astfel cel mai mare de acest fel din țară. În prima etapă, s-a construit o fabrică de acid fosforic cu o capacitate zilnică de 224 t și o alta de superfosfat concentrat de 734 t. În a doua etapă s-a realizat o instalație de acid fosforic de 340 t/zi, care va fi prelucrat la fosfat diamoniacal, la o capacitate de 720 t/zi. Noile unități lucrează după tehnologia Olin Chemiebau și folosesc rocă fosfatică de Maroc și de Tunis.
Constructorul principal a fost Davy Powergas.

★

Societatea Engleză Weir Westgarth va construi în Qatar, pe baza unui contract în valoare de 30 mil. lire, semnat cu guvernul acestei țări patru instalații de desalinare a apei de mare. Acestea vor fi amplasate la Ras Abu Fontas și vor produce cîte 22 500 m^3/zi apă fiecare. Prima se va realiza în 94 săptămîni, iar celelalte trei în decurs de 133 săptămîni. Toate instalațiile vor lucra după procedeul Weir de distilare, utilizînd evaporatoare cu detentă cu efect multiplu.

★

În Norvegia, la Heroya, Societatea Uhde construiește, pe baza unui contract semnat de Norsk Hydro, o fabrică de acid azotic cu două linii de fabricație, avînd fiecare o capacitate zilnică de 900 t HNO_3 60%. Valoarea con-

tractului este de 200 mil. coroane norvegiene şi prevede proiectarea, ingineria, construirea şi darea în funcţiune a instalaţiilor, care vor lucra după tehnologia Uhde.
Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru septembrie 1977.

★

Japonia şi Sri Lanka cooperează în domeniul petrochimiei, Astfel, firma Marubeni duce tratative pentru construirea în Sri Lanka a unei uzine de sodă caustică cu o capacitate de 15 mii t/an şi a unei fabrici de policlorură de vinil, de 20 mii t/an, care va produce de asemenea benzen şi toluen.

★

Austria a obţinut dreptul de licenţă pentru construirea unei fabrici de îngrăşăminte chimice la Mombasa, în Kenia. Noua societate Ken-Ren, fondată în Kenia şi S.U.A., va construi o fabrică de amoniac în valoare de 950 mil. şilingi, partea lucrărilor austriece furnizată de firma Voest Alpine reprezentînd 250 mil. şilingi.

★

În S.U.A., la Springfield-Massachusetts, Societatea Badger-America construieşte, pe baza unui contract semnat cu Monsanto, o instalaţie pentru fabricarea răşinilor polivinilbutiralice, comercializate sub denumirea de Butvar. Darea în funcţiune va avea loc în acest an, producţia societăţii respective crescînd în acest fel cu 25%.

★

Autorităţile din Lingen-Republica Federală Germania au aprobat proiectul privind construirea de către Chemische Werke-München a unei instalaţii pentru obţinerea stearaţilor metalici utilizaţi ca aditivi şi stabilizatori ai policlorurii de vinil. În prima etapă se vor investi 20 mil. D.M., urmînd ca pentru dezvoltarea ulterioară să se mai cheltuiască încă 100 mil. D.M.

★

În Canada, la Moore Township, se construieşte o instalaţie pentru obţinerea cocsului din petrol, care va costa 200 mil. dolari, din care 30 mil. dolari reprezintă investiţiile aferente controlului poluării mediului înconjurător. Societatea M.W. Kellog va răspunde de proiectare, de inginerie, va supraveghea montajul şi va procura o mare parte din echipament.
Darea în funcţiune va avea loc la jumătatea anului 1978.
Cocsul, produs finit, va fi livrat Societăţii Union Carbide care îl va utiliza în întreaga lume pentru obţinerea electrozilor de grafit.

★

Societăţile spaniole Derivados del Fluor şi Fosforico Espanol realizează la Huelva o fabrică de fluorură de aluminiu, pornind de la fluorul recuperat din instalaţia de acid fosforic existentă pe aceeaşi platformă.
Începînd din anul 1977, capacitatea de producţie va fi de 15 000 t/an.

★

Societatea Fertilizantes de Centroamerica a dat de curînd în funcţiune la Acajulta-El Salvador o fabrică de sulfat de amoniu care va fi utilizat ca îngrăşământ. De asemenea, construieşte în Guatemala la San-Marcos o instalaţie de acid sulfuric.

★

În Mexic, în zona industrială de la Cosoleacaque-Vera Cruz, a fost dat în producţie un nou complex petrochimic. Acesta include o fabrică de fenol de 25 000 t/an, una de acetonă de 15 000 t/an, construită după licenţă B.P. Chemicals, alta de metacrilat de metil de 10 000 t/an, realizată sub licenţa ICI, şi o instalaţie de recuperare a H_2SO_4 de 34 000 t/an. Construcţiile şi utilităţile au fost realizate de tehnicieni mexicani şi s-au ridicat la circa 30 mil. dolari.

★

Electra Metalurgica del Ebro construieşte la La Zaida, lîngă Zaragosa-Spania, o nouă instalaţie de carbonat de potasiu, care lucrează după tehnologia Beltran-Elveţia.
Investiţiile sînt apreciate la 70—80 mil. pesetas.
Aceasta va înlocui vechea fabrică şi va face să crească capacitatea de producţie cu peste 450%, ajungîndu-se la 8 500 t/an. În 1974 în Spania s-au produs 3 600 t, faţă de un consum de 4 200 t/an.

★

În Jawa de vest urmează să se construiască un complex de fabricare a îngrăşămintelor chimice în valoare de 200 mil. dolari, cu o producţie de 570 mii t/an, în special uree. Întreprinderea va fi finanţată printr-un credit acordat de guvernul iranian. Contractul de construcţie a fost semnat de societăţile U.S. Kellog Overseas Corporation şi Toyo Engineering Corporation.

★

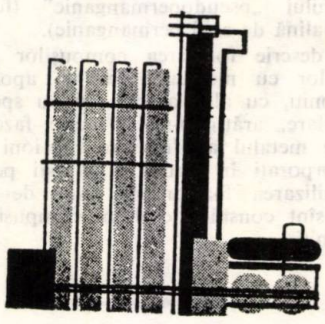
Firma Lurgi Gesellschaften din R. F. Germania va livra întreprinderii poloneze Centrozop din Katowice utilaje şi know-how pentru sinterizarea plumbului şi zincului, în vederea purificării gazului de sinterizare şi pentru producţia de acid sulfuric, conform procedeului dublei catalize Bayer.

★

În Jamaica urmează să se construiască, cu asistenţă tehnologică şi financiară mexicană, o rafinărie pentru prelucrarea a 80 mii barili de petrol pe zi. Acest complex de rafinării va fi construit la Luana şi va costa 10 mil. dolari. Finanţarea se va face din împrumuturi în Mexic, Japonia şi alte ţări.

★

La complexul industrial din Rafues—Norvegia, urmează să se construiască două noi fabrici petrochimice. Una dintre ele va produce clorură de vinil cu o capacitate anuală de 300 000 t şi va fi construită de firma Badger-Londra pe baza unei licenţe a firmei B.F. Goodrich Chemcial Comp. Cealaltă va produce clor şi hidroxid de sodiu cu capacităţi anuale respective de 120 000 şi 132 000 t.



din țările socialiste

Industria chimică în R. P. Polonă

În perioada 1976—1980, industria chimică poloneză va cunoaște o puternică dezvoltare, axată atît pe utilizarea maximă a materiilor prime indigene, cît și pe atingerea unor parametri economici optimi de valorificare a materiilor prime importate.

Pe linia dezvoltării industriei petrochimice în cincinalul 1976—1980, se prevede construirea unei instalații de cracare la rafinăria de la Plock, realizarea unor instalații pentru obținerea de produse petrochimice la Wloclawek, Plock și Bydgoszcz, a unei instalații pentru fabricarea oxoalcoolilor la Kedzierzyn și pentru separarea hidrocarburilor aromatice. Pentru dezvoltarea capacităților de prelucrare a țițeiului, se prevede construirea de noi rafinării la Gdansk și la Blachownia, și extinderea rafinăriei de la Plock.

În actualul plan cincinal dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice și de antidăunători ocupă o pondere importantă. La Police se prevede construirea unei instalații de amoniac și a uneia de uree, iar la Tarnobrzeg — construirea unei instalații de superfosfat triplu. La Kedzierzyn se prevede construirea unor instalații pentru fabricarea de îngrășăminte cu azot, iar la Sarzyna și la Yaworzno construirea unor instalații pentru fabricarea antidăunătorilor, La Kutno, Grodzisko, Bonarka și Gdansk se prevede extinderea capacităților de producție a aditivilor pentru hrana animalelor. În sectorul de fibre sintetice se prevede construirea unei noi instalații pentru fabricarea dimetiltereftalatului și a unei instalații de fibre poliesterice la Pila și extinderea complexului de fibre poliamidice de la Torun și a aceluia de la Gorzou. În apropiere de Gdansk, la Kack, se prevede construirea unei întreprinderi pentru fabricarea lacurilor și vopselelor destinate sectorului naval. La Tarchomin se prevede construirea unei fabrici de antibiotice.

În cincinalul 1976—1980 se întrevede o creștere substanțială a exportului de produse chimice. În afara produselor tradiționale de export ale Poloniei, ca îngrășăminte cu azot, coloranți, produse farmaceutice, intermediari organici și sulf, în anii care urmează se prevede exportul de săruri minerale, de compuși cu sulf, de hidroxid și carbonat de sodiu și de sulfură de carbon.

În cincinalul trecut (1971—1975) investițiile acordate industriei chimice au atins 127 miliarde zloți.

Cu ajutorul acestora s-au realizat de-a lungul acestui cincinal următoarele sporuri de capacități de producție:

— îngrășăminte cu azot	400 000 t/an N
— îngrășăminte fosfatice	270 000 t/an P_2O_5
— acid sulfuric	932 000 t/an
— cauciuc sintetic	28 000 t/an
— caprolactamă	75 000 t/an
— fibre sintetice	73 200 t/an

Producția industriei chimice poloneze în anul 1975, exprimată prin nivelul de producție al principalelor produse chimice, este următoarea:

— sulf	4,6 mil. t
— carbonat de sodiu	760 000 t
— hidroxid de sodiu	414 000 t
— acid sulfuric	3 060 000 t
— îngrășăminte cu azot	1 500 000 t N
— îngrășăminte fosfatice	927 000 t P_2O_5
— butadienă	63 300 t
— fenol	69 500 t
— coloranți	26 700 t
— pesticide concentrate	13 900 t
— materiale plastice	438 000 t
din care:	
polietilenă	48 600 t
PVC	115 000 t
— cauciuc sintetic	114 000 t
— fibre sintetice	126 300 t
din care:	
poliamide	56 700 t
poliesteri	57 000 t
poliacrilice	12 100 t
alte fibre	500 t
— produse farmaceutice	17,4 miliarde zloți
— lacuri și vopsele	339 mii l

* * *

recenzie

Mangan. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie.
Achte völlig neubearbeitete Auflage. Teil C 2. Verbindungen.
Mangan — Manual de chimie anorganică Gmelin. Ediția a 8-a revizuită. Partea C 2. Compușii. Ed. Springer. Berlin—Heidelberg—N. Y. 1975, 302 pag.

Lucrarea este o continuare la volumul „Mangan" C 1. și tratează despre ionii de oxomangan, acizii permanganici, compușii și fazele oxomanganice cu elementele din primele două grupe principale ale sistemului periodic și cu elementele din subgrupa a doua a aceluiași sistem. Dintre ionii de oxomangan, sînt tratate pe larg formele MnO_4^{3-}, MnO_4^{2-} și MnO_4^-, dar se dau referințe și despre următoarele specii constatate în diverse situații: MnO_2^{2-}, MnO_3^-, MnO_5^-, MnO_3^+, MnO_2^{3+}.

Studiul ionilor oxomanganici este ordonat după starea de oxidare a Mn. După descrierea formării ionului studiat, sînt prezentate proprietățile fizice caracteristice. Relații despre unii compuși ai ionilor oxomanganici cu elemente din grupele anunțate sînt date numai în măsura în care sînt necesare pentru caracterizarea ionului de Mn respectiv. Pentru acizii permanganici, sînt indicate metodele de preparare din soluții apoase, proprietățile soluției apoase, structura acidului „pseudopermanganic" (forma cristalină de acid permanganic).

Se descrie formarea compușilor și a fazelor cu metalele alcaline, apoi cu amoniu, cu alchilamoniu și cu speciile similare, arătîndu-se că acele faze în care metalul alcalin sau alți ioni sînt încorporați în structură numai pentru stabilizarea fazelor de oxid de Mn nu sînt considerate drept compuși noi definiți.

Se insistă pe larg asupra acelor compuși care au o întrebuințare industrială.

Compușii oxomanganici și fazele ionilor oxomanganici cu elementele din grupa II-a principală a sistemului periodic urmează același aranjament în ordinea stării de oxidare a Mn: Oxo-și hidroxomanganați sînt descriși ca formare, proprietăți, minerale, descompuneri, reacții etc., insistîndu-se, de asemenea, asupra acelora care au o întrebuințare practică.

Pentru compușii manganului cu elementele din subgrupa a II-a a sistemului periodic, studiul începe tot cu sistemul oxid M-oxizi Mn, apoi hidroxizi, compuși oxomanganici în ordinea stării de oxidare a Mn (preparare, proprietăți, folosire).

Volumul este bogat ilustrat cu diagrame, rețele de structură, curbe de variație a diverșilor parametri și caracteristicile fizice, tabele de constante etc.

VIORICA ANTOHI

documentare

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ. CATALIZĂ

Adsorbția vaporilor de clorură de plumb. Sărurile de plumb acționează ca otrăvuri potențiale pentru unii catalizatori și sînt înseși poluanți atmosferici. Alumina, avînd o mare suprafață și bună rezistență la încălzire, este unul din cei mai buni adsorbanți pentru îndepărtarea vaporilor de plumb.

Problema adsorbției de clorură de plumb pură pe un pat de alumină de circa 18 cm^3 a fost studiată la temperaturi de 570—650°C. Concentrația plumbului adsorbit a fost măsurată direct în timpul procesului de adsorbție cu ajutorul radiațiilor de energie joasă. S-a stabilit că viteza de adsorbție crește cu viteza de curgere. Cantitatea adsorbită la saturare depinde de suprafața internă a adsorbantului și de mărirea particulelor, dar nu de concentrația plumbului din fază gazoasă.

Aharoni, C. și Neuman, M., Ing. Eng. Chem., Process Des. Dev. **14**, nr. 4, oct. 1975, p. 417—421.

Volumele și capacitățile calorice ale dimetilsulfoxidului, acetonei și acetamidei în apă și ale unor electroliți în solvenți apoși micști. Se măsoară cu un densimetru și microcalorimetru cu curgere continuă — densitățile și capacitățile calorice ale dimetilsulfoxidului, acetonei și acetamidei în apă la 25°C, ca și pentru soluții de LiCl, NaCl, Me_4NBr și Bu_4NBr 0,1 M în soluții apă — acetonă și apă — dimetilsulfoxid, iar pentru Bu_4NBr în apă — acetamidă și apă — uree. Datele obținute și funcțiile de transfer sugerează că acetamida, acetona și dimetilsulfoxidul sînt, spre deosebire de uree, ușor hidrofobe în apă. Efectul global asupra structurii apei nu are practic influență asupra interacțiunilor structurale între un ion de referență și cosolvent. Ca atare, dimetilsulfoxidul — ca și dioxanul sînt cosolvenți ideali ai apei pentru studiul unor proprietăți macroscopice ca influența constantei dielectrice și a vîscozității asupra unor viteze de reacție sau echilibre în mediu apos.

Kiyohora, O., Derron, G., Desnayers. J. E. Can. J. Chem, **53**, nr. 21, noiemb. 1975, p. 3263—3268

Cinetica reacției cărbune activat — vapori de apă. Cărbunele activat, folosit în mod curent la purificarea apelor reziduale, este regenerat într-un cuptor, la circa 1500°F, în atmosferă de abur și gaze inerte. Deși prin regenerare, cărbunele recapătă capacitatea de adsorbție, există pierderi de cărbune ca urmare a reacției cu aburul, cu formare de produse gazoase.

În lucrare s-a urmărit cinetica reacțiilor care au loc între cărbune activat și vapori de apă în condițiile de temperatură: 1400°F și la diferite presiuni parțiale. Deoarece cărbunele activat este un solid poros, reacția cu vaporii de apă a fost controlată și prin influența vitezei de curgere prin patul de cărbune, în vederea stabilirii importanței transferului de masă.

S-a determinat că viteza de reacție variază cu puterea 0,58 a concentrației în vapori de apă; energia de activare este 63,6 kcal/mol. Deși viteza gazului influențează viteza de reacție, ea nu este suficientă pentru a deplasa etapa determinantă spre transferul de masă.

Klei, H. E., Sahagian, Y. și Sundstrom, D. W., Ing. Eng. Chem., Process Des dev., **14**, nr. 4, oct. 1974, p. 470—473.

Cinetica reacțiilor de hidroliză a feniltriclorsilanului. Reacțiile de hidroliză ale halosilanilor, fundamentale în fabricarea siloxanilor sînt dificil de studiat datorită vitezelor lor mari. Folosindu-se o tehnică de măsurătoare prin spectrofotometrie în infraroșu, aparatul fiind cuplat cu un reactor tubular continuu, s-au putut determina expresiile vitezelor de reacție împreună cu diverșii parametrii cinetici pentru reacțiile individuale. S-au determinat picurile caracteristice pentru intermediari nestabili și s-a propus un mecanism de reacție corespunzător.

Cameron, J. H., Kleinheng. T. A, Hawley. M. C. Ind. Org. Chem, Fundam **14**, nr. 4, noiemb. 1975 p. 328—333

Cinetica reacției de disproporționare a triclorurii de titan. S-a studiat cinetica reacției de disproporționare a triclorurii de titan în intervalul de temperatură 600—1100°C, folosind metoda statică, cu menținerea la o valoare constantă a tensiunii de vapori a $TiCl_4$, prin condensarea acesteia la 0°C. S-a stabilit că la temperaturi pînă la 850°C, triclorura de titan se disproporționează conform reacției: $2TiCl_3 \rightleftarrows TiO_2 + TiCl_4$, iar la temperaturi mai ridicate, conform reacției: $4TiCl_3 \leftrightarrows Ti + 3TiCl_4$. S-au determinat constantele vitezelor reacțiilor arătate și s-au calculat energiile lor de activare.

Ermolenko, V. I., Sarcenko, L. T., Matorin, E. M., Gorescenko, I. G., Drozdenko, V. A. și Ciub, V. I., Ucr. Him. J., **41**, nr. 12, dec. 1975, p. 1252—1256.

Studiul complex al catalizatorilor de Schelet de nichel. III. Studiul termodesorbției la noi catalizatori de Schelet de nichel nepiroforici. Prin utilizarea — în loc de aluminiu — a altor elemente solubile în alcalii (Si, Mg, Zn) pentru aliaje, se obțin catalizatori de nichel nepiroforici sau foarte puțin piroforici cu aceleași activități sau chiar superioare catalizatorilor Raney tradiționali. Acești catalizatori prezintă avantajul că pot fi uscați la aer și păstrați vreme îndelungată ca pulbere uscată, putînd fi reactivați printr-un scurt atac. În scopul elucidării comportării nepiroforice se fac măsurători de suprafață specifică și studii de termodesorbție. Se atribuie proprietățile diferite unei suprafețe specifice mai mici și unui conținut de hidrogen mai redus decît în cazul catalizatorilor Raney uzuali.

Heiszman, J., Bèkàssy, S., Petro, J. Acta Chim (Budapest) **86**, nr. 4, noiemb. 1975, p. 347—357

Asupra alchilării parafinelor joase cu olefinele cu ajutorul zeoliților. În ultimii ani s-a studiat utilizarea zeoliților la catalizarea alchilării izoparafinelor (C_4—C_6) cu olefine joase (C_3—C_6). Acești catalizatori au arătat o foarte bună activitate și selectivitate, însă o proastă comportare a activității în timp. Cauza acestei proaste comportări este hidropolimerizarea olefinelor. Iau naștere hidrocarburi ciclice nesaturate, care leagă în complex cu centrii acizi activi ai zeolitului, catalizatorul propriu-zis de alchilare. Combinațiile nesaturate macromoleculare policiclice formate, nu mai posedă activitate catalitică. Centrii acizi activi ai zeolitului sînt blocați, catalizatorul pierde repede din activitate și trebuie regenerat.

Schöllner, R. și Hölzel, H., Chemie (Leipzig), nr. 12, dec. 1975 p. 469—475

Influența condițiilor de precipitare și îmbătrînire a $Fe(OH)_3$ asupra activității catalizatorilor pe bază de magnetit pentru sinteza amoniacului. S-au cercetat condițiile de lucru în care se pot produce catalizatori de magnetit cu activitate maximă, pornind de la sistemul $Fe(OH)_3$—Al_2O_3. Rezultate optime se obțin în cazul preparării catalizatorului din gelul de $Fe(OH)_3$ în amestec cu Al_2O_3, prin reducerea hidroxidului feric cu glicerină, la temperatura de 293°K, urmată de o perioadă de îmbătrînire de 24 ore. Catalizatorii preparați în modul arătat, prezintă o suprafață specifică dezvoltată (circa 28 m^2/g) și manifestă o activitate ridicată în reacția de sinteză a amoniacului.

Dimitrov, M. și Rusev, R. Al., Him. Ind. — Sofia, **47**, nr. 9. sept. 1975, p. 392—394.

RADIOCHIMIE

Efectele chimice în decursul proceselor de iradiere și a proceselor radiochimice în soluții și în corpuri solide. Cercetarea efectelor chimice în soluții de

$KMnO_4$. S-a cercetat descompunerea soluţiilor 1 şi 0,01 N de $KMnO_4$, avînd diverse valori de *p*H, sub acţiunea iradierii acestora cu un flux de neutroni, timp de 5 minute, într-un reactor IRT-2000 (flux de neutroni de 10^{13} neutroni/cm^2. secundă). În funcţie de valoarea *p*H-ului şi de condiţiile de lucru, ionii de mangan din soluţii trec prin diferite stări de oxidare. Se explică mecanismul radiochimic al reacţiilor.

Kossev, N. P., Antonova, E. Iv. şi Popov, B. At., Him. Ind. Sofia, **47**, nr. 9, sept. 1975, p. 394—397.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea unui model de amestecare la studiul amestecării unor particule solide multicomponente. În trecut aproximarea stohastică a fost aplicată numai la amestecarea unor sisteme de particule formate din două componente. În articol se propune un model de stare staţionară de tip Markov, pentru procese de amestecare de particule în sisteme omogene multicomponente. El permite stabilirea varianţei compoziţiei probelor în stări complet întîmplătoare şi complet segregate. De asemenea poate prevedea distribuţia concentrării gradului de amestecare a unui sistem de particule omogen, multicomponent. Probabilităţile de tranziţie într-o singură etapă se obţin din date experimentale de amestecare cu sisteme de particule omogene binare, avînd aceeaşi mărime, densitate şi formă ca şi cele din sistemele multicomponente.

Lai, F. S. şi Fan., L. T., Eng. Ing. Chem., Proces Des. Dev., **14**, nr.4, oct. 1975, p. 403—411.

O nouă instalaţie pentru măsurarea presiunii de vapori pentru echilibre statice lichid — vapori. Se descrie o instalaţie pentru măsurarea presiunii de vapori a amestecurilor lichide, constînd din 5 unităţi (unitate de echilibrare, baie de apă de temperatură controlată, unitate de măsurare a presiunii de vapori, o linie de vid, o unitate de purificare a argonului) în întregime din sticlă şi teflon. Instalaţia poate fi folosită la lucrul cu substanţe chimice reactive; echilibrul izotermic vapori — lichid între baloanele mari şi celula mică este realizat cu pompe de sticlă. Presiunea totală e măsurată cu o fază Bourdon de cuarţ iar fazele lichide şi vapori separate şi analizate. Pe sistemul benzen — ciclohexan se obţine o precizie sub $\pm 1{,}5\%$.

Inoue, M., Azumi, K., Sujuki, N . Ind. Eng. Chem. Fundam. **14**, nr. 4 noiemb. 1975, p. 312—314.

Posibilităţile de utilizare a pompelor de căldură în industria chimică. Se prezintă posibilităţile de utilizare a pompelor de căldură în procesele tehnologice şi energetice, din punctul de vedere al utilizării cu eficienţă maximă a agenţilor de transfer termic. Aceste consideraţii, aplicate pentru cazul unor unităţi de mare capacitate din industria chimică, duc la concluzia că posibilităţile de utilizare a pompelor de căldură pot fi apreciate numai pe baza unei analize economice aprofundate a situaţiei din fiecare unitate productivă în parte. Folosind drept exemplu o unitate de mare capacitate pentru producerea apei distilate, se demonstrează avantajele tehnice ale compresoarelor termice, comparativ cu procesul de evaporare în mai multe trepte.

Mende, H. şi Umlauf, W., Chem. Prům., **25**, nr. 10, oct. 1975, p. 522—525.

Reducerea cheltuielilor prin instalaţii de omogenizare. Emulsiile stabile şi dispersiile pot fi preparate în instalaţii de omogenizare, utilizînd cantităţi mult reduse de agenţi de emulsie. Utilizarea unor asemenea instalaţii poate reduce, de exemplu, agentul de emulsie pînă la 0,1% de la 25%, în cazul unei simple agitări, sau 10%, în cazul utilizării unui turbo-agitator. În alegerea instalaţiei celei mai adecvate pentru emulsionarea sau dispersare trebuie ţinut seama, pe lîngă alţi factori de mai mică importanţă, de doi factori principali, şi anume: dimensiunea particulelor şi vîscozitatea produsului. Sistemul este aplicabil în industria alimentară, în cosmetică, coloranţi, produse farmaceutice, unsori, emulsii fotografice şi altele. Domeniul de aplicaţie cel mai promiţător este acela al industriei chimice. Se dau o serie de exemple de aplicaţii ale instalaţiilor de omogenizare în diferite industrii, cu avantajele respective.

Rijk, J. M. Processing **21**, nr. 12, dec. 1975. p. 17—19.

Importanţa industrială a reacţiilor tribochimice. În articol sînt prezentate mijloacele mecanice de iniţiere a reacţiilor chimice, care s-au dezvoltat în decursul ultimilor ani, formînd o nouă ramură modernă a tehnologiei chimice — tribochimia. Spre exemplificare, se descrie un reactor tribochimic industrial, folosit pentru reacţia de sinteză a carbonilului de nichel. De asemenea, se prezintă o serie de aspecte puţin cunoscute, legate în special de posibilitatea generării incendiilor şi a exploziilor, în urma unor procese tribochimice. Astfel, reacţiile tribochimice care duc la procese piroforice, sînt frecvente în cazul măcinării unor metale (mangan), a unor procese electrochimice ş.a.

Heinicke, G., Chem. Prům., **25**, nr. 10, oct. 1975. p. 506—513.

COROZIUNE

Studiul unor factori care influenţează durata de exploatare a cuvelor de zincare la cald. Coroziunea intensă la care sînt supuse materialele metalice de construcţie a băilor de zincare la cald, poate fi redusă în mod simţitor prin utilizarea în construcţia cuvelor a oţelurilor aliate cu cantităţi mici de Si, C şi Mn. De asemenea, un rol important îl are forma cuvelor de zincare. Se recomandă un tip modernizat de cuvă, în care sînt eliminate inconvenientele din instalaţiile uzuale de zincare la cald.

Keszty üs, K., Korróziós figyelö, **15**, nr. 5, oct. 1975, p. 232—239.

Tabel de coroziune. Tabelul cuprinde date privind acţiunea unui număr de 139 substanţe corosive asupra a 49 materiale diferite. Pe verticală sînt trecute materialele: metale, cauciuc (natural şi sintetic), răşini termoplaste, răşini termorigide şi alte diverse materiale. Pe orizontală sînt trecute substanţele cu eventuală acţiune corozivă, compuşi chimici organici şi anorganici. Pentru fiecare material se ia în considerare acţiunea diferiţilor agenţi la temperaturile de 20, 60 şi 100°C, trecînd în dreptul fiecăruia dacă este sau nu corodat de compusul respectiv. Tabelul este completat cu o rubrică cuprinzînd pentru fiecare material punctul de fuziune rezistenţa la tracţiune, densitatea duritatea ca şi mici note explicative acolo unde este cazul.
Tabelul este alcătuit cu colaborarea a peste 50 de firme de specialitate.

*** Processing, **21**, nr. 12 dec. 1975.

CHIMIE ANORGANICĂ

Efectul ionilor de Cu^{2+} asupra cristalizării sulfatului de amoniu din soluţii apoase. S-a stabilit experimental că prezenţa ionilor Cu^{2+} poate influenţa considerabil forma cristalelor de sulfat de amoniu obţinute prin cristalizare din soluţii apoase. Folosind o instalaţie de cristalizare izotermică, s-a determinat cantitativ influenţa ionilor de Cu^{2+} din soluţie asupra condiţiilor de lucru (concentraţia

soluției de cristalizare, regimul de agitare) în vederea stabilirii unui regim optim de cristalizare în sistemul $(NH_4)_2SO_4$—$CuSO_4$—H_2O. Adaosul optim de cupru este 0,1—0,2% Cu^{2+}.

Braul, M., Provaznik, L. și Nyvlt, J., Chem. Prům, 25, nr. 11, noiemb. 1975, p. 587—593.

Obținerea fosfaților condensați ai indiului trivalent și lantanului din topituri. S-a stabilit că prin topirea oxidului de indiu, In_2O_3, cu metafosfatul de sodiu, la temperaturi de 800—1000°C, timp de 2—6 ore, rezultă meta — sau ultrafosfații de sodiu-indiu, de compoziții variabile, în funcție de condițiile de lucru. Compușii asemănători iau naștere și prin topirea La_2O_3 cu $NaPO_3$. Au fost sintetizați următorii compuși noi: $NaIn_2P_3O_{11}$, $Na_2InP_2O_{15}$, $Na_2In_2P_{10}O_{29}$, $NaInP_6O_{17}$, $NaInP_4O_{12}$, $NaLa_5P_5O_{43}$, $Na_2La_7P_{21}O_{64}$, care au fost studiați roentgenografic, spectral și cristalooptic.

Boiko, K. M. și Piscelka, I. K., Ucr. Him . J., 41, nr. 12, dec. 1975, p. 1265—1269.

Descompunerea termică a unor perclorați ai metalelor de tranziție. S-a cercetat, cu ajutorul analizei termodiferențiale și a măsurătorilor cinetice, procesul de descompunere termică a percloraților metalelor de tranziție, și anume: $Cu(ClO_4)_2 . 6H_2O$; $Ni(ClO_4)_2 . 6H_2O$ $Co(ClO_4)_2 . 3H_2O$; $Mn(ClO_4)_2 . 6H_2O$. S-a stabilit că nu este posibilă obținerea percloraților anhidri prin încălzirea și deshidratarea în vid a percloraților corespunzători hidratați, în urma reacțiilor de deshidratare termică obținîndu-se numai oxizii metalelor de tranziție. S-a determinat compoziția produselor rezultate din descompunere și s-au făcut unele considerații asupra cineticii reacțiilor de descompunere a percloraților studiați.

Solymosi, F. și Rasko, J. Magy. Kém Folyoriat, 81, nr. 11, noiemb. 1975, p. 479—486.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Depunerea chimică a unor pelicule de nichel pe suprafața diodelor de siliciu metalic. În vederea asigurării unui bun contact electric, apare necesitatea depunerii unui strat de nichel pe suprafața semiconductorilor din siliciu metalic. Procesul de depunere electrolitică devine deosebit de dificil în cazul diodelor de siliciu, care pe una din suprafețe prezintă o conductibilitate de tip *n*, iar pe celelalte — de tip *p*. Deoarece depunerea nichelului în vid reprezintă un proces scump, s-a studiat depunerea peliculelor de nichel pe cale chimică, fără aplicarea curentului electric. S-au stabilit condițiile de activare a suprafeței diodelor înainte de depunere și condițiile optime de lucru, folosind o baie de depunere de compoziția: 30 g/l clorură de nichel; 100 g/l citrat de sodiu; 50 g/l clorură de amoniu; 10 g/l hipofosfit de sodiu; pH = 8—10; temperatura 95—98°C. S-a determinat structura cristalină a peliculelor depuse.

Nagy, A. și Lohonyai, N., Korróziós figuelö, 15, nr. 5. oct. 1975, p. 232—239.

CHIMIE ORGANICĂ

Derivații sărurilor pirido [2,1 — b] benztiazolului. A fost elaborată o nouă metodă de sinteză a sărurilor pirido [2,1—b] benztiazolului, bazată pe condensarea β-dicetonelor cu perclorații derivaților 2-metilbenztiazolului, care au grupa 2—CH_3 activată prin introducerea de substituienți acceptori de electroni în poziția 6 a nucleului de benztiazoliu (NO_2, COOH, $COOCH_3$). Condensarea are loc prin încălzirea percloraților corespunzători cu un exces de acetilacetonă, timp de 6—20 ore, la temperatură de 140—150°C. S-au sintetizat o serie de nitro- și aminoderivați ai 1,3-dimetilpirido- [2,1—b]-benztiazoliu și s-au determinat caracteristicile lor fizico-chimice.

Babicev, F. S., Bubnovskaia, V. N., Goncearenko, A. G. și Kornilov, M. I., Ucr. Him. J., 41, nr. 12, dec. 1975, p. 1281—1283.

Un nou mod de fototranspoziție în seria azoxibenzenului. În mod obișnuit, azoxiderivați aromatici supuși fotolizei se izomerizează la *o*-hidroxiazoderivați, cu migrarea oxigenului la nucleul aromatic depărtat.
4-Metoxifenil — NNO — azoxibenzenul și izomerul 4-metoxifenil — OON-azoxibenzenul dau la iradiere același *o*-hidroxiazoderivat; ß-metoxi-4-azoxibenzenul se izomerizează în prealabil la izomerul α.

Bunce, N. J. Can. J. Chem. 53, nr. 22, noiemb. 1975, p. 3477—3480.

Formarea unor N-nitrozamine din reacția dintre azotit și diamine primare selectate și aminoacizi. Nitrozaminele rezultă din acțiunea azotitului pe amine secundare; aminele terțiare și compușii cuaternari de amoniu pot da de asemenea nitrozamine cînd reacționează în continuare cu azotit.
Au fost tratate mai multe amine primare cu azotit la temperatură ridicată și umiditate slabă și într-o soluție-tampon. Nitrozaminele rezultate au fost analizate prin cromatografie de gaz și spectroscopie de masă. În sistem cu 5% H_2O, la 160°C, randamentele cu nitrozamine obținute din amine sînt 1—22%.
Sînt indicate nitrozaminele obținute din diverse amine și condițiile de obținere.
Cinetica de reacție este de ordinul doi în raport cu concentrația în azotit.

Warthesen, Y. J., Scanlan, R. A., Bills, D. D. și Libbey, L. M., Y. Agric. Food. Chem., 23, nr. 5, sept.—oct., 1975, p. 898—902

O proprietate de complexare cu metale a furosamidei și bumetamidei. Unele medicamente formează complecși cu ioni de metale.
Autorii au studiat formarea de complecși între furosamidă și butetanidă cu ioni Cu^{2+}, Mg^{2+} și Zn^{2+} în soluții de dioxan-apă, la diferite rapoarte molare între diuretice și ioni. Valorile pK ale fiecărui diuretic au fost stabilite după punctele de inflexiune ale curbelor de titrare cu NaOH 0,1 N. Evidența formării de complecși a fost dovedită prin scăderea valorii pH în timpul procesului, prin culoarea caracteristică și precipitare.

Orita, Y., Ando, A., Urakabe, S. și Abe, H., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), 26, nr. 1, ian. 1976. p. 11—13.

MEDICAMENTE

Derivați de 2-aminometil-4,6-dihalogenfenoli. Numărul secretoliticilor de sinteză este foarte redus. Se prezintă cîteva sinteze de derivați ai acidului fenoxiacetic obținuți din baze Mannich fenolice halogenate în nucleu, mult mai stabili decît bazele Mannich cu fenoli halogenați. Noii compuși prezintă activitate secretolitică diuretică și saluretică.

Schlager, L. H., Arzneim. Forcsh (Drug. Res.)., 26, nr. 1, ian 1975, p. 5—6.

Eliberarea întîrziată a substanței active din topituri de medicament-acid colic. I. Eliberarea in vitro a acidului salicilic din granulate din topitură cu conținut redus de medicament. În topiturile binare de topituri de medicamente și substanțe auxiliare, medicamentul se găsește de obicei în formă fin dispersată. Pînă în prezent, asemenea topituri au fost folosite în primul rînd pentru mărirea vitezei de dizolvare a medicamentului. Uneori, însă, substanța auxiliară se dizolvă cea mai repede.
În articol se descrie eliberarea întîrziată, in vitro a acidului salicilic dintr-o topitură răcită de acid salicilic-acid colic,

acesta din urmă avînd rol de substanţă auxiliară. Sînt analizate influenţa valorii *p*H-ului şi a granulaţiei asupra vitezei de dizolvare, procesele fizice şi cinetica eliberării.

Frömming, K.-H şi Vetter, C., Pharm. Ind., 37, nr. 12, dec. 1975, p. 1051—1056.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Microscopie televizată şi cinematografie pentru demonstrarea proprietăţilor produselor care iau naştere la utilizarea detergenţilor. La utilizarea detergenţilor pentru curăţirea diferitelor materiale iau naştere o serie de procese fizice şi chimice. Este vorba în primul rînd de schimburile care au loc între substanţele active dizolvate în apă şi diferitele pete de murdărie ce se găsesc pe fibrele textile sau pe suprafeţe solide. Aceste procese au loc în dimensiuni microscopice şi submicroscopice. Pentru o mai bună urmărire a acestor procese, autorul recomandă înregistrarea fenomenului, mărit în mod corespunzător de un microscop, pe fotografii separate sau filme. Un alt mijloc eficient de urmărire a fenomenelor care au loc este acela de a pune microscopul în legătură cu o cameră de televiziune. Metoda cea mai indicată de urmărire a proceselor, se stabileşte în general după viteza cu care au loc aceste procese.

Weber, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 2, nr. 20, dec. 1975 p. 576—578.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Gudronul de huilă şi însemnătatea lui ca materie primă chimică. Obţinerea de materii prime chimice din cărbune a redobîndit actualitate, ca urmare a profundei schimbări de pe pieţe.
Baza de aprovizionare cu materii prime din gudron de huilă o reprezintă produsele bogate în carbon, în special hidrocarburile aromatice şi carbonul tehnic. Gudronul de huilă mai este încă singura bază de materii prime economice pentru hidrocarburi aromatice polinucleare şi produse chimice eterociclice. Uleiurile aromatice sînt cele mai importante materii prime pentru industria negrului de fum. Smoala din gudronul de huilă este utilă la fabricarea electrozilor. O serie de produse secundare lichide care vor fi obţinute prin tehnologii de transformare a cărbunilor vor fi folosite, împreună cu produsele rezultate din gudroane, drept valoroase materii prime chimice.

Oberkobusch, R., Erdöl Kohle., 28, nr. 12, dec. 1975, p. 558—562.

PETROCHIMIE

Producţia de olefine prin cracarea motorinei. Majoritatea elementelor economice la producţia de etilenă sînt costurile materiei prime şi valoarea produselor secundare. Aceasta este deosebit de valabil la cracarea motorinei. Legate de aceste probleme sînt discutate caracteristicile motorinei, inclusiv masa moleculară, importanţa conţinutului de hidrogen din materia primă, factori care afectează randamentele de cracare, respectiv compoziţia materiei prime şi condiţiile de cracare, parametrii operaţionali şi prevederile randamentelor cu ajutorul computerelor.

Zdonic, S. B., Hayward, C. L., Fishtine, S. H. şi Feduske, J. C., Hydrocarbon Processing, 54, nr. 12, dec. 1975. p. 11—114.

Valorificarea tehnică a ciclopentadienei. Cele două componente ale fracţiei C_5 de la piroliza petrolului — izoprenul şi ciclopentadiena — pot fi separate prin prelucrarea corespunzătoare a acestei fracţii. Ciclopentadiena se transformă, prin dimerizare termică, în diciclopentadienă, care se separă apoi prin distilare. Izolarea diciclopentadienei pure reprezintă însă un proces foarte scump, datorită dificultăţilor de separare a acesteia de dimerii însoţitori. Din diciclopentadienă, prin cracare termică la 300°C, se obţine ciclopentadienă. Aceasta se poate valorifica în vederea producerii ciclopentenei, 2-etiliden-biciclo [2, 2, 1] heptenei-5, a anhidridei acidului biciclo [2, 2, 1] hepten-2-5,6-dicarboxilic şi a 2,2-dimetilolbiciclo [2, 2, 1] heptenei-5.

Pritzkow, W., Chem. Prům., 25, nr. 10, oct. 1975, p. 530—534.

Aspecte privind petrochimia în cadrul economiei naţionale. Hotărîtoare pentru dezvoltarea vertiginoasă a petrochimiei au fost situaţia favorabilă a materiilor prime şi progresele în tehnologia proceselor. Creşterea preţului petrolului, ca urmare a crizei în Orientul Apropiat, a ridicat, însă, o serie de probleme. În articol sînt analizate cîteva aspecte legate de situaţia petrochimiei în R.F.G., şi anume: gradul de dezvoltare a petrochimiei şi relaţia ei cu alte ramuri industriale; problema înlocuirii cîtorva grupe de produse pe bază petrochimică prin produse de altă origină; discutarea posibilităţii de obţinere în viitor de materii prime petrochimice.

Hadseroth, U., Erdöl Kohle, 28, nr. 12, dec. 1975, p. 553—558.

LACURI ŞI VOPSELE

Monoureida maleică — un monomer trifuncţional pentru răşini sintetice pentru lacuri. Monoureida maleică, prin caracterul ei trifuncţional, — dublă legătură, grupă carboxil şi rest de uree — prezintă o serie de posibilităţi interesante de introducere la răşini sintetice pentru lacuri. Sînt descrise proprietăţile chimice ale produsului, insistîndu-se asupra comportării faţă de agenţi hidrolizanţi, izomerizării la combinaţii *trans*, reacţiilor la dubla legătură, reacţiilor de dehidratare, şi reacţiilor cu formaldehidă. Există şi posibilităţi de folosire a monoureidei maleice drept componentă de copolimerizare cu stiren şi unii monomeri acrilici.

Junek, H., Wiedner, P. şi Jacobson, N. M., Farbe Lack, 82, nr. 1, ian. 1976. p. 19—23.

Comportarea unor pigmenţi organici cu diferite distribuţii de mărimi de particule şi diferite aglomerări. S-a studiat influenţa udării pigmenţilor şi a sfărîmării mecanice a aglomeratelor de pigmenţi în timpul dispersării. Evaluările au fost numai calitative. Prin variaţia formelor fizice ale pigmenţilor organici cercetate cît şi a sistemelor aplicate s-au stabilit diferenţe care permit recunoaşterea influenţei udării pigmenţilor şi sfărîmării mecanice ale aglomeratelor de pigmenţi.
Drept pigmenţi organici au fost alese două perechi de pigmenţi de granulaţie medie diferită care nu au fost supuse unui tratament superficial, şi anume: dibromantrantrona şi *trans*-chinacridona liniară, nesubstituită, în modificaţia *beta*. Pigmenţii puternic aglomeraţi par să fie adecvaţi pentru sisteme lichide care udă pigmenţii, dar nu pentru polimeri înalţi care udă pigmenţii.

Merkle, K. şi Herbat. W., Farbe Lack, 82, nr. 1, ian. 1975, p. 7—14

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia zincului şi a cadmiului cu amestecuri de acizi carboxilici şi amine. S-a cercetat extracţia zincului şi cadmiului cu soluţii de acid capronic şi α-bromcapronic folosiţi ca atare şi cu adaosuri ale următoarelor amine: *n*-butilamina, *n*-propilamina, di- şi tri-butilamina, piperidina şi 2-aminopiridina. S-a studiat influenţa adaosurilor de acid tartric şi acid citric asupra repartiţiei ionilor metalelor cercetate între cele două faze şi s-a determinat compoziţia chimică a carboxilaţilor şi aminocarboxilaţilor de zinc şi de cadmiu în cloroform. Studiul efectuat a dus la punerea la punct a unei noi metode analitice de separare a zincului şi cadmiului de fier, urmată de dozare fotocolorimetrică.

Suhan, V. V., Peatniţki, I. V şi Frankovski, V. A., Ucr. Him. J., 41, nr. 12. dec. 1975, p. 1308—1312.

POLUARE

Cu privire la reacţiile substanţelor chimice vătămătoare care se găsesc în stare gazoasă în atmosferă. Reacţiile care au loc în atmosferă pot schimba atît caracteristicile chimice, cît şi concentraţia compuşilor iniţiali emişi în atmosferă. Se pot forma compuşi de multe ori mai activi şi cu acţiune mai nocivă decît substanţele iniţiale. Pe de altă parte, reacţiile din atmosferă pot provoca o autopurificare, prin formarea unor compuşi finali, stabili, precipitabili. În lucrare se arată reacţiile unor substanţe chimice nocive în stare gazoasă din troposferă. Se dau astfel mecanismele de reacţie şi produsele intermediare ale unor combinaţii anorganice cu azot, ale unor combinaţii cu sulf şi ale unor clase de hidrocarburi. O importanţă deosebită o au reacţiile hidrocarburilor cu oxizii de azot, care, în prezenţa ozonului, a luminii solare, a inversiunii stabile şi a unei ventilaţii limitate în troposferă, constituie reacţiile cheie pentru formarea fotochimică a fumului.

Möller, D. şi Graf, M. Chem. Leipzig nr. 12, dec. 1975, p. 461—469

Analiza apelor poluate cu produse chimice. În vederea unei protecţii eficiente a mediului înconjurător, se impune şi utilizarea unor metode rapide şi precise de determinare a substanţelor organice în apele poluate cu deşeuri industriale. Conţinutul mic de impurităţi din ape implică uzual folosirea unor metode de mare sensibilitate — cromatografice, spectrale ş.a. Se prezintă metodele de preconcentrate a apelor poluate în vederea facilitării analizei, prin metode bazate pe extracţie, absorbţie şi precipitare. Din punctul de vedere al analizei cantitative, absorbţia se dovedeşte deosebit de eficientă, în timp ce extracţia este indicată în vederea aplicării metodelor calitative. În mod uzual, numai prin combinarea şi compararea mai multor metode analitice, se poate realiza o analiză precisă a apelor contaminate cu substanţe necunoscute.

Kubelka, V., Mitera, J. şi Mostecky, J., Chem. Prům., **25**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 593—597.

Sisteme de control ale pulberilor şi fumului. În ultimii ani s-au făcut mari progrese în dezvoltarea unor sisteme cît mai economice pentru controlul pulberilor şi al fumului. Instalaţiile de purificare a gazelor şi a aerului au devenit o parte esenţială a tuturor procedeelor cu probleme de poluare. Problema majoră a poluării aerului este aceea a particulelor aeropurtate şi a fumului. S-au dezvoltat o serie întreagă de diferite sisteme de control şi de reducere a efectului acestora în fabrici şi în mediul înconjurător. În unele cazuri chiar particulele valorificabile sînt reintroduse în fabricaţie sau utilizate ca subproduse. În articol sînt descrise o serie de instalaţii de purificare, ca: cicloane, exhaustoare, filtre diverse sau sisteme umede de purificare.

J. E. Lock B. Sc. Processing, **21**, nr. 12, dec. 1975, p. 59—63

DIVERSE

Enzime fixate. Dezvoltarea tehnicii de fixare a enzimelor a mărit posibilitatea aplicaţiilor comerciale atît în industrie, cît şi pentru utilizări medicale şi analitice. Noile domenii de cercetare includ atragerea enzimelor pe fibre naturale şi sintetice, utilizarea enzimelor legate de celulă, dezvoltarea sistemelor multienzimatice şi regenerarea coenzimei. Un exemplu tipic de aplicare a procedeului este producerea unui sirop cu izomeraza insolubilizată a glucozei. S-au construit electrozi enzimatici pentru scopuri analitice, iar o aplicaţie clinică posibilă este rinichiul artificial.

Linko, Yu-Yen Kemia— Kemi **2**, nr. 12/75, p. 611—613

Asupra substanţelor volatile din ciuperci. Ciupercile sălbatice constituie o resursă naturală valorificabilă. Totuşi, ca aliment, ciupercile sînt dificil de mînuit, iar însuşirile lor caracteristice, atractive, sînt uşor pierdute în timpul prelucrării şi stocării. În articol sînt descrise şi discutate componentele volatile a şase ciuperci sălbatice, proaspete. Ciupercile proaspete conţin numeroşi alcooli şi compuşi carbonilici cu opt atomi de carbon, pe cînd ciupercile uscate conţin mai mult pirazine şi piroli.

Pyysalo, Fl. H., Kemia—Kemi, **2** nr. 12/75 p. 606—609

Energie şi proteine din celuloză. Celuloza poate deveni o materie primă esenţială pentru producerea de proteine, ca şi de energie, sub formă de etanol. Aceste procese se bazează pe hidroliza enzimatică a celulozei la glucoză. Glucoza poate fi folosită în aproape orice proces biotehnic. O alternativă este de asemenea izomerizarea glucozei la fructoză în vederea folosirii ca hrană. Este nevoie însă de o cunoaştere mai aprofundată a detaliilor tehnice şi biochimice, ca de exemplu biochimia complexului celulozei care este încă puţin cunoscută. În ultimul timp s-a dezvoltat la scară pilot tehnologia necesară pentru producerea de celulaze şi pentru hidroliza celulozei. Se intenţionează ca în mai puţin de cinci ani să intre în producţie o instalaţie la scară industrială.

Linko, M., Kemia — Kemi, Finlanda, **2**, nr. 12, 1975 p. 602—606

Proteinele ca furnizori de produse alimentare pentru Regatul Unit. Dezvoltarea recentă a producţiei de proteine din soia asigură produselor alimentare o gamă largă de produse specializate. În 50 de ani producţia de soia a crescut de peste 250 de ori şi ramura respectivă a industriei alimentare şi-a dezvoltat volumul, tehnologia şi numărul noilor produse mai mult ca oricare alta. Proteinele din soia pot fi competitive în ceea ce priveşte calităţile lor cu alimentele tradiţionale.
Articolul cuprinde descrierea şi utilizarea unui număr de proteine de origină vegetală, atrăgînd atenţia că pot exista unele nepotriviri în acest domeniu datorită utilizării necorespunzătoare a unui produs sau a unei tehnologii.

Thorne, J. G. M. Processing, **21**, nr. 12, 1975, p. 33—35

Coordonarea vîrfurilor de putere în alimentarea cu energie şi problema rezervelor. Evaluarea incorectă a vîrfurilor de cerere a energiei electrice şi aburului în întreprinderile chimice conduce la cheltuieli suplimentare care pot fi evitate printr-o analiză atentă a simultaneităţii cererii. Aceasta, la rîndul ei, permite determinarea rezervelor optime de capacitate a grupurilor energetice şi gospodărirea corectă a rezervelor de capacitate existente în întreprinderi. Modificînd schema de interconexiuni se poate ajunge la economii considerabile de energie, aspect deosebit de important în lumina restrîngerii ofertei de energie din prezent.

Endre, S., Magy. Kem. Lapja, 30, nr. 12, dec. 1975, p. 610—614

Nou tip de clădire pentru instalaţiile chimico-farmaceutice. Schimbarea continuă a sortimentului de produse, sub aspectul calităţii şi cantităţii, impune frecvente reorganizări ale fluxului tehnologic, ceea ce reclamă o flexibilitate maximă a clădirilor.
Devine inevitabilă proiectarea unor clădiri modulate cu organizare concentrică, în care transportul de materiale, comunicaţiile şi dotările interioare să fie puse de acord cu cerinţele producţiei în trepte tehnologice separate şi linii sterile.
Modulul clădirii este dat de unitatea cea mai mică din zonă şi depinde de felul tehnologiei şi de sistemele de utilităţi cerute. Adaptarea suprafeţelor la strictul necesar al tehnologiei se realizează cu ajutorul unor pereţi mobili în interiorul modulului şi respectînd cerinţele alimentării cu utilităţi, racordării la sistemele de condiţionare a aerului şi condiţiile de igienă.
Pentru industria farmaceutică ungară au fost realizate clădiri cu mai multe nivele din prefabricate din beton armat în module de 3,0 × 3,0 m cu pereţi mobili şi plafon suspendat, care se construiesc în etape succesive.

Brankovits, L., Magy, Kem. Lapja, 30, nr. 12, dec. 1975, p. 615—621.

recenzie

* * * Mecanisms of Hydrocarbon Reaction. **Mecanismele reacţiilor hidrocarburilor.** Simpozion ţinut la Siofok-Ungaria, între 5 şi 7 iunie 1973. Editori F. Márta şi D. Kalló, Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1975, 812 pag.

Cartea prezintă rezultatele cercetărilor unui număr de peste 150 specialişti din 12 ţări asupra mecanismelor reacţiilor hidrocarburilor (în cataliză omogenă şi eterogenă) care stau la baza unor procese de mare interes aplicativ, ca de exemplu: alchilare, dezalchilare, disproporţionare, oxidare, hidrogenare, hidrogenoliză, polimerizare, piroliză, radioliză etc. În volum sînt cuprinse şi o serie de lucrări ce tratează aspecte teoretice conexe legate de structura şi proprietăţile fizicochimice ale unor tipuri de catalizatori. În cadrul volumului, principalele tipuri de reacţii sînt sistematizate în două părţi, prezentate în succesiunea:

Partea I. Reacţii în cataliză eterogenă

Lucrările prezentate în cadrul acestei părţi sînt precedate de un studiu de ansamblu asupra mecanismului conversiei hidrocarburilor în prezenţa unor catalizatori eterogeni, precum şi de o comunicare privind extinderea conceptului de „centru activ" în reacţiile hidrocarburilor pe catalizatori metalici.

Reacţii catalizate de metale. Dintre lucrările incluse în acest capitol, apreciate ca valoroase, ce pot enumera mecanismul reacţiei de dezalchilare a alchilbenzenilor cu vapori de apă în prezenţa metalelor din grupa a 8-a; oxidarea catalitică a *o*-xilenului; reformarea CH_4 pe catalizatori de Ni; hidrogenarea etilenei şi a metilbenzenilor pe catalizatori de Pt; mecanismul activării H_2 pe metale; influenţa H_2 preadsorbit asupra hidrogenării etilenei pe Ni; hidrogenoliza *n*-hexanului pe catalizatori de Ni; dependenţa dintre capacitatea de hidrogenoliză şi dehidrociclizare a hidrocarburilor şi distribuţia densităţii electronice a catalizatorilor; mecanismul izomerizării olefinelor pe catalizatori de Fe; formarea depozitelor de cărbune pe catalizatorul de Pt.

Reacţii catalizate de oxizi metalici. Lucrările din acest capitol se referă, în special, la reacţiile de oxidare de tipul: oxidarea NH_3 ca model de reacţie în oxidarea selectivă a hidrocarburilor; oxidarea etilenei, propilenei şi amonooxidarea propilenei; natura centrilor activi în oxidarea selectivă a olefinelor.

Reacţii catalizate pe suporţi. Sînt de menţionat comunicările privind mecanismul izomerizării olefinelor şi al dehidrociclizării alchenilnaftalinelor pe alumină; descompunerea *i*-butanului în prezenţa silicagelului.

Reacţii catalizate de zeoliţi. Un interes deosebit îl prezintă lucrările: mecanismul izomerizării butenelor; izomerizarea şi disproporţionarea hidrocarburilor metil aromatice; oligomerizarea *i*-butenei; polimerizarea etilenei; alchilarea benzenului cu etilena; activitatea catalitică a unor zeoliţi; efectul vaporilor de apă asupra proprietăţilor unor catalizatori de tip zeoliţi etc.

Partea a II-a. Reacţii în cataliză omogenă

Reacţii catalizate de compuşi de coordinaţie. Interesante sînt reacţiile de polimerizare, ca de exemplu: dimerizarea catalitică a etilenei; mecanismul reacţiilor de inserţie la polimerizarea olefinelor; natura centrilor activi şi stereospecificitatea polimerizării dienelor în prezenţa complecşilor cu Cr. Sînt de menţionat, de asemenea, cinetica şi mecanismul disproporţionării alchilbenzenilor, a cicloolefinelor sau reacţii de schimb H — D la hidrocarburi saturate.

Reacţii de piroliză. În acest capitol se discută: piroliza propanului şi *i*-butanului; rolul olefinelor în piroliza propanului; mecanismul descompunerii termice a propilenei; influenţa oxizilor de azot asupra descompunerii *i*-butanului; efectul de inhibare sau accelerare a urmelor de oxigen la piroliza unor alcani.

Reacţii de radioliză. Lucrările grupate în acest capitol se referă la: radioliza în puls a alcanilor; mecanismul radiolizei în fază gazoasă; captare de radicali liberi la radioliza hidrocarburilor solide; formarea H_2 în radioliza unor amestecuri de hidrocarburi deuterate; influenţa structurii ciclice asupra radiolizei hidrocarburilor; radioliza amestecurilor de ciclohexan — hexametilbenzen; alchilarea radiochimică a adomantanului cu etilena şi propilena etc.

Reacţii de oxidare. Lucrările din acest capitol au ca obiect: oxidarea hidrocarburilor în fază lichidă; oxidarea în fază de gaz a 2,2-dimetilpropanului; oxidarea competitivă a alcanilor în sisteme binare şi ternare; influenţa HBr asupra combustiei hidrocarburilor; studii termocinetice asupra reacţiilor.

Un capitol separat înserat în volum este consacrat prezentării unei tehnici analitice moderne, analiza liniară prin „labeling experiments" (LALE).

Lucrările enumerate sînt însoţite de referinţe bibliografice, precum şi de sinteze ale discuţiilor purtate în cadrul şedinţelor de susţinere. După cum se poate remarca, volumul nu are un conţinut unitar. Dar, prin tematica lucrărilor, care abordează o serie de probleme actuale, încă neelucidate sau contradictoriu discutate, volumul editat de prof. F. Márta şi dr. D. Kalló prezintă un real interes. Cartea se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti din laboratoarele de cercetări şi din învăţămîntul superior şi celor ce lucrează în industria prelucrării hidrocarburilor. Este utilă, de asemenea, studenţilor şi tuturor celor interesaţi în cunoaşterea unor aspecte moderne ale mecanismelor reacţiilor hidrocarburilor.

I. ANGHELACHE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139 ✦ telefon 49.22.60 ✦ CP 2010 ✦ Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM. Serviciul export—import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

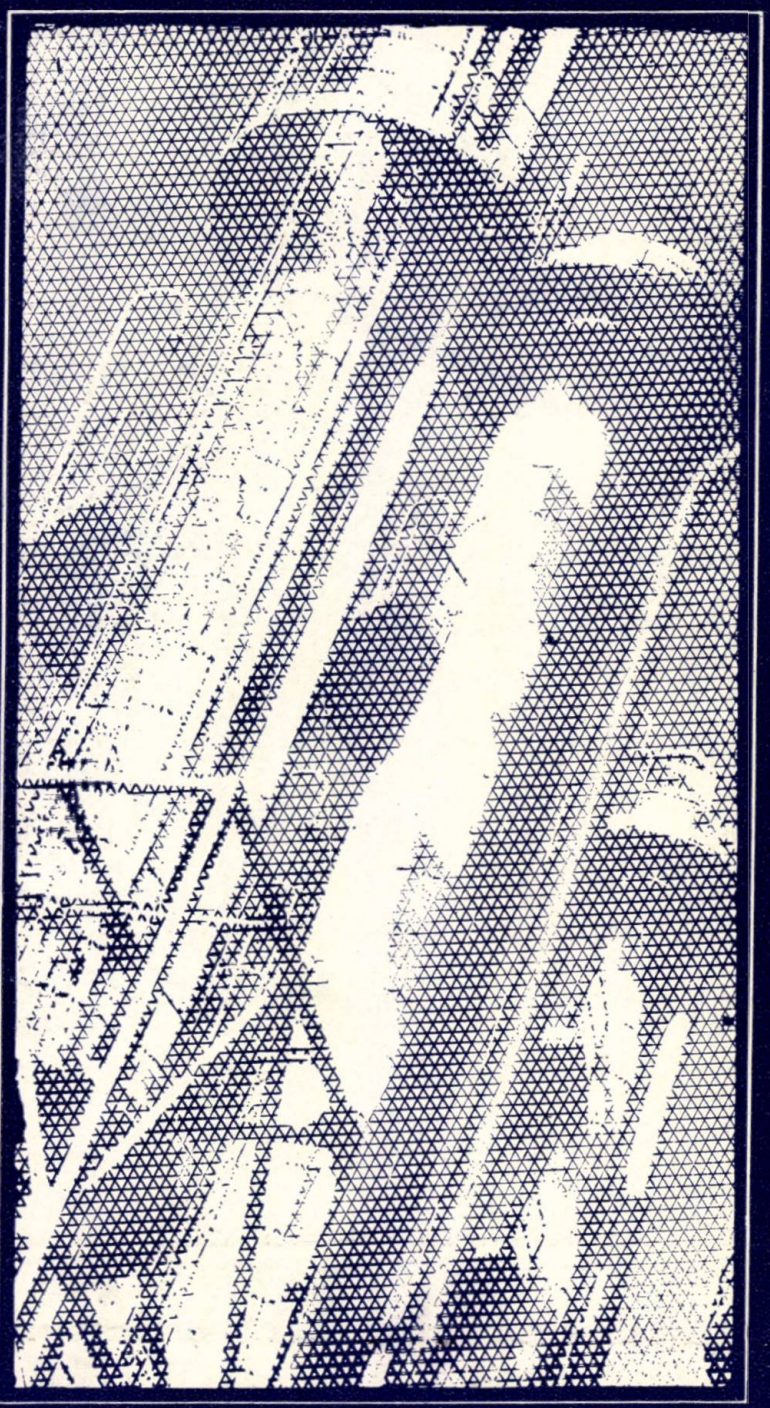
THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17.1%)

Exports chemicals to over 100 countries

Manufactures some 6,000 products



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

EXPORTER

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B. 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest – ROMANIA

Chlorosodium products,
intermediates and organic solvents,
alkylamines, synthetic fatty alcohols,
basic plastics (polystyrene,
polyethylene, P.V.C.),
synthetic rubber butadien—styrene type,
carbon black, pesticides,
Pharmaceutic substances,
original pharmaceutic specialities,
conditioned medicinal drugs, dyestuffs,
intermediates and organic pigments,
synthetic resins, lacquers,
paints,
primers, printing inks,
diluents, plasticizers,
chemical reagents,
soaps, detergents,
cosmetics and perfumery products.

CHIMIMPORTEXPORT

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

INCHEBA '76

BRATISLAVA — CZECHOSLOVAKIA
26 June — 2 July

ROMANIA

IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL CHEMICAL FAIR INCHEBA '76 BY ITS FOREIGN TRADE COMPANIES:

☐ CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.

☐ DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns.

☐ PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Pavilion I where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:

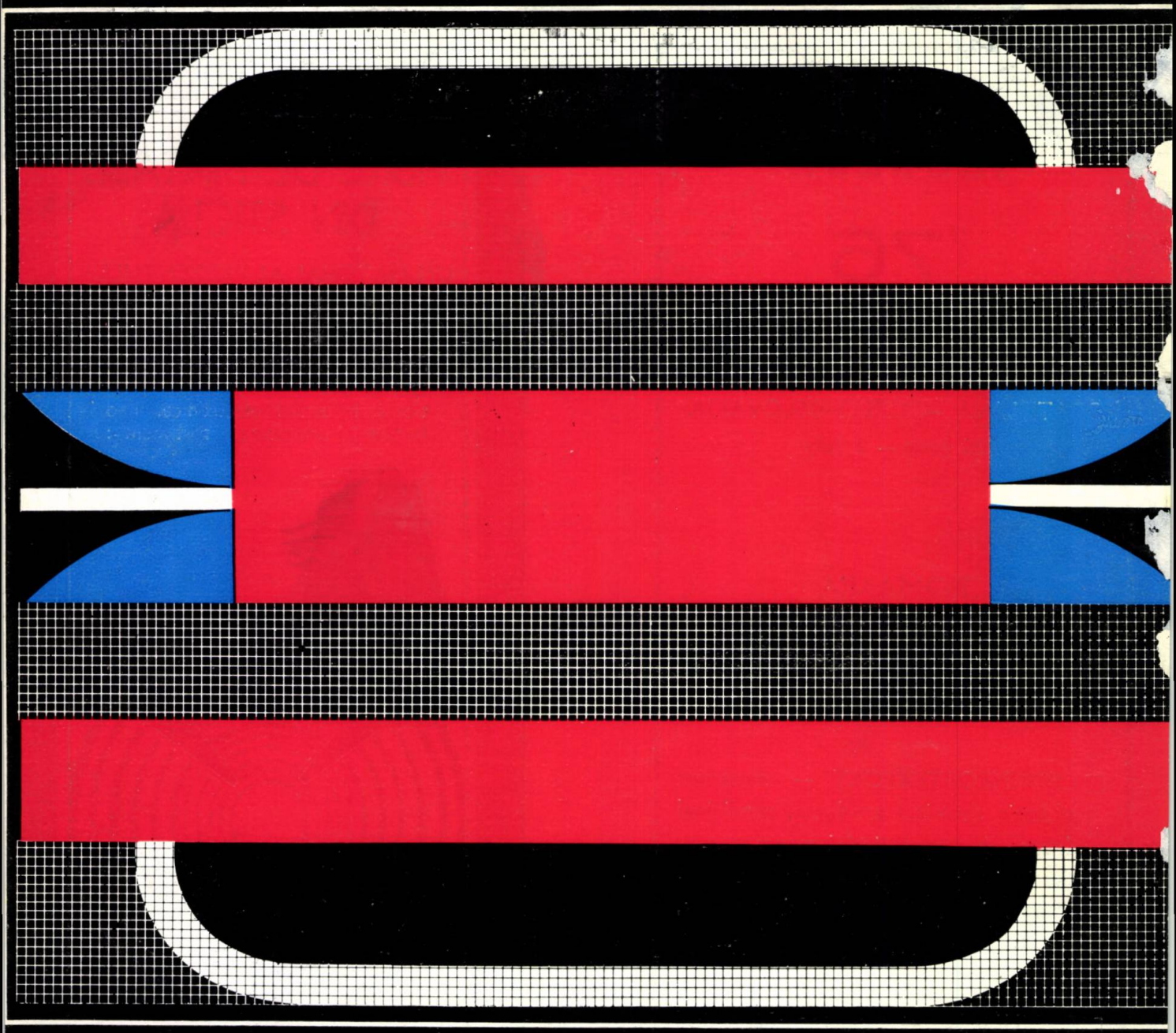
— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST,
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM



DANUBIANA

Exports:

Tyres and tubes for passenger cars, agricultural machines, tractors and lorries: technical rubber articles, articles processed from plastics, P.V.C. granules, etc.

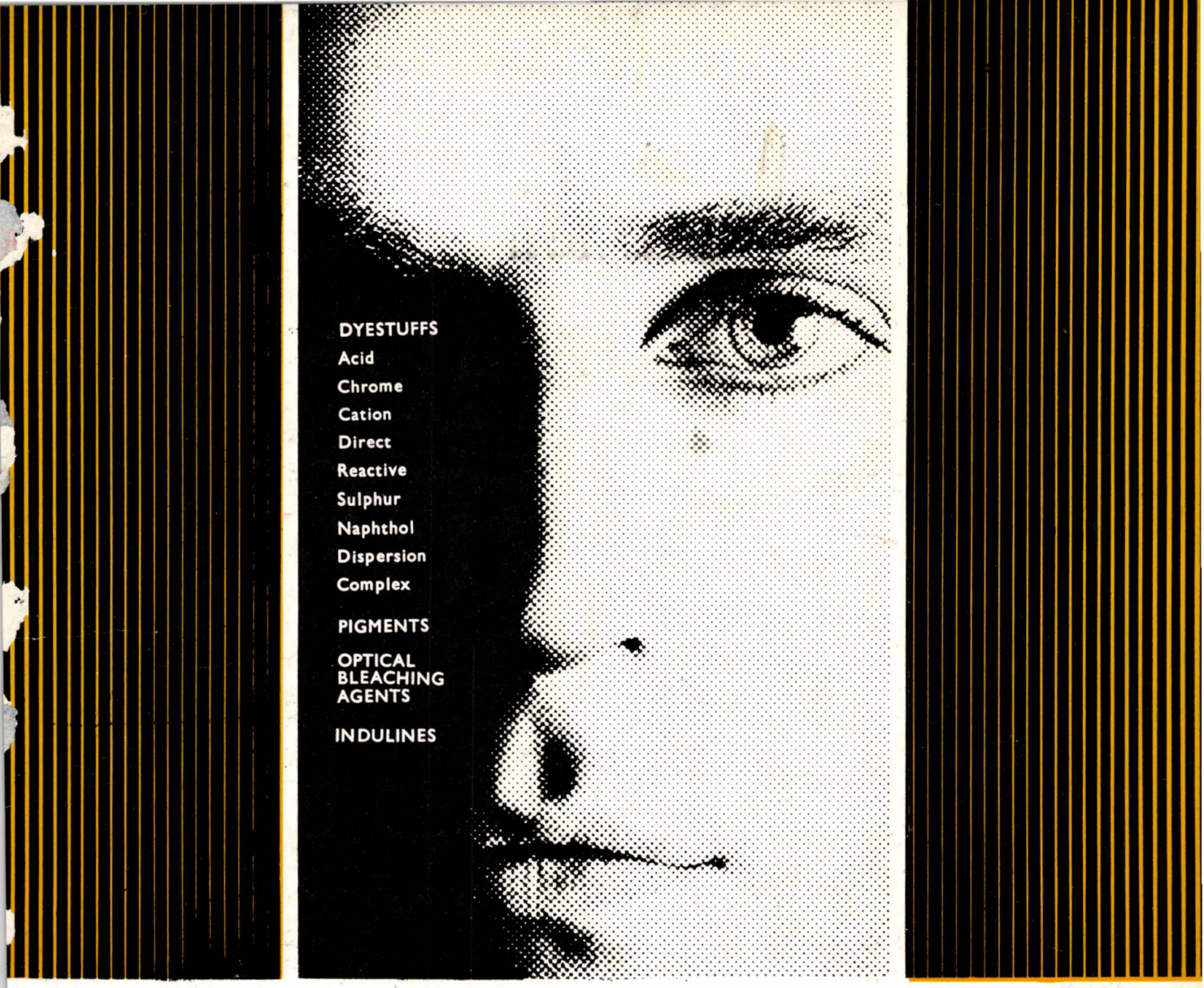
Synthetic fibres and yarns (polyacrylic, polyamidic, polyesteric, polypropylenic), caprolactam, adipic acid.

Chemical fertilizers (ammonium nitrate, ur limestone, complex fertilizers), solvents (methan butanol), polyvinyl acetate, aniline oil, trisodiu phosphate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, catalysts for the ammonia industry, etc.

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

202 A, Spl. Independenței, Telephone: 495060
Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ—R
P.O.B.: 3250, Cables: DANAZ—R

BUCHAREST ★ ROMA



The "Colorom"–Codlea and "Sintofarm"–Bucharest Enterprises

produce:

a wide range of dyestuffs and auxiliary products for the leather industry, lacquers, inks and plastics materials industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex : 011184, 011185
P. O. B. : 525
Cables :
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

CHIMIA ROMÂNEASCĂ
ROMANIAN CHEMISTRY

tibco '76

TÎRGUL INTERNAȚIONAL DE PRIMĂVARĂ PENTRU BUNURI DE CONSUM
BUCUREȘTI • ROMÂNIA 8–15 MAI 1976

INDUSTRIA CHIMICĂ ROMÂNEASCĂ EXPUNE PRIN ÎNTREPRINDERILE SPECIALIZATE DE COMERȚ EXTERIOR „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" ȘI „PETROLEXPORT" O GAMĂ LARGĂ DE PRODUSE:

- COLORANȚI
- LACURI ȘI VOPSELE
- COSMETICE
- SĂPUNURI ȘI DETERGENȚI
- MEDICAMENTE
- FIRE ȘI FIBRE SINTETICE
- ANVELOPE
- ARTICOLE PRELUCRATE DIN MASE PLASTICE ȘI CAUCIUC
- ULEIURI SPECIALE PENTRU PRODUSE COSMETICE ȘI MEDICINALE
- PARAFINĂ ȘI CEREZINĂ

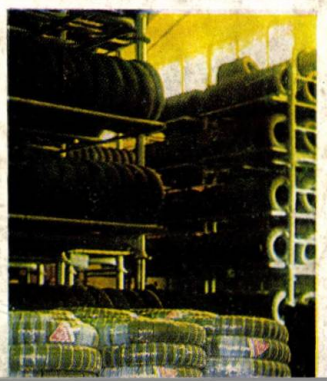
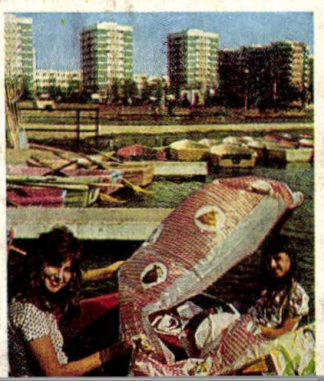
BUNURILE DE CONSUM REALIZATE DE CHIMIA ROMÂNEASCĂ SÎNT EXPORTATE ÎN PESTE 60 DE ȚĂRI DIN LUME

THE ROMANIAN CHEMICALS INDUSTRY EXHIBITS THROUGH THE SPECIALIZED FOREIGN TRADE COMPANIES „CHIMIMPORTEXPORT", „DANUBIANA" AND „PETROLEXPORT" A WIDE RANGE OF PRODUCTS:

- DYESTUFFS
- PAINTS AND VARNISHES
- COSMETICS
- SOAPS AND DETERGENTS
- MEDICINAL DRUGS
- SYNTHETIC FIBRES AND YARNS
- TYRES
- PLASTICS AND RUBBER MOULDINGS
- SPECIAL OILS FOR COSMETIC AND MEDICINAL PRODUCTS
- PARAFFIN AND CERESINE

THE CONSUMER GOODS PRODUCED BY THE ROMANIAN CHEMISTRY ARE EXPORTED TO UPWARDS OF 60 COUNTRIES THROUGHOUT THE WORLD

INTERNATIONAL SPRING FAIR FOR CONSUMER GOODS
BUCHAREST • ROMANIA 8–15 MAY 1976

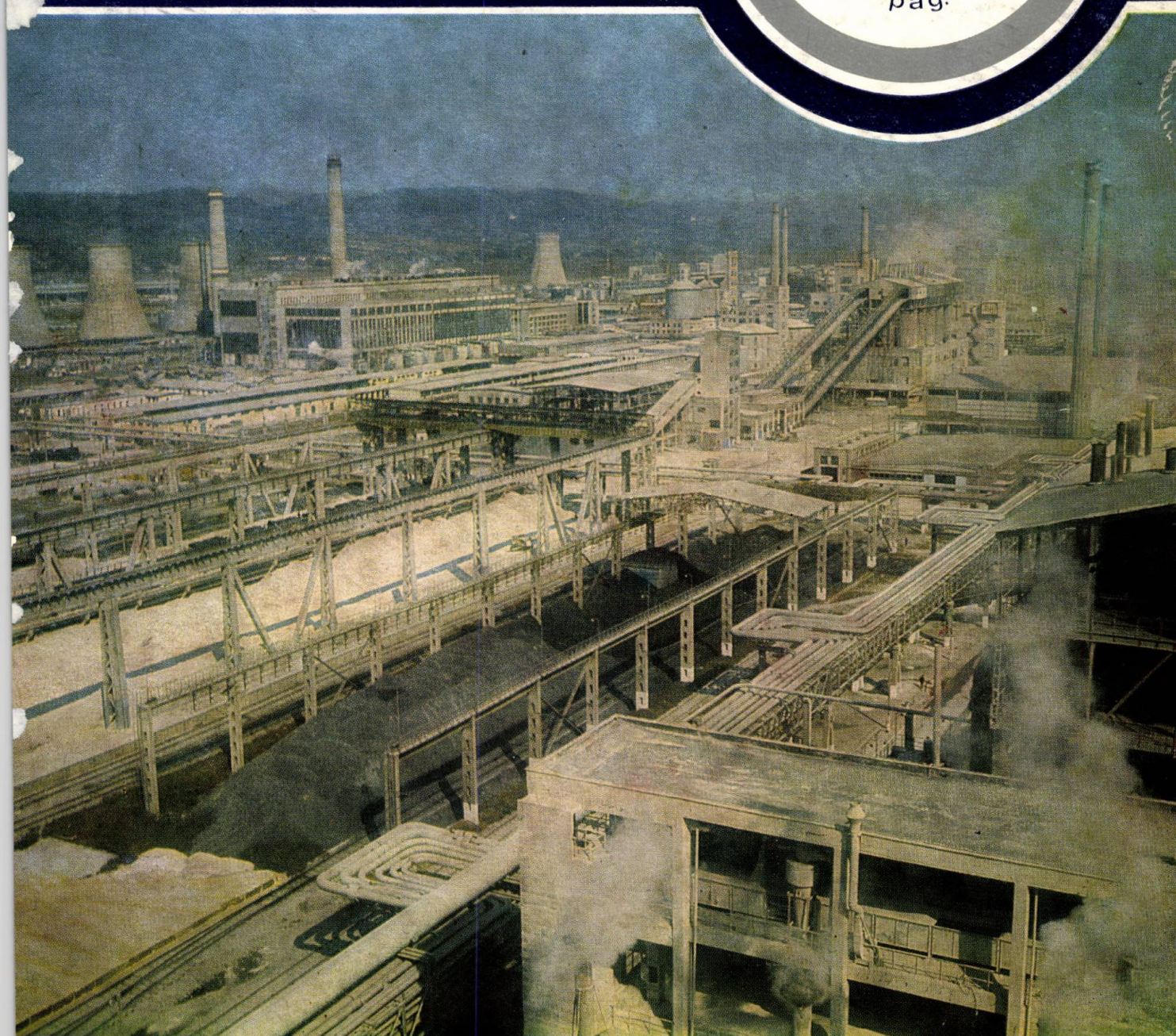



E 1446

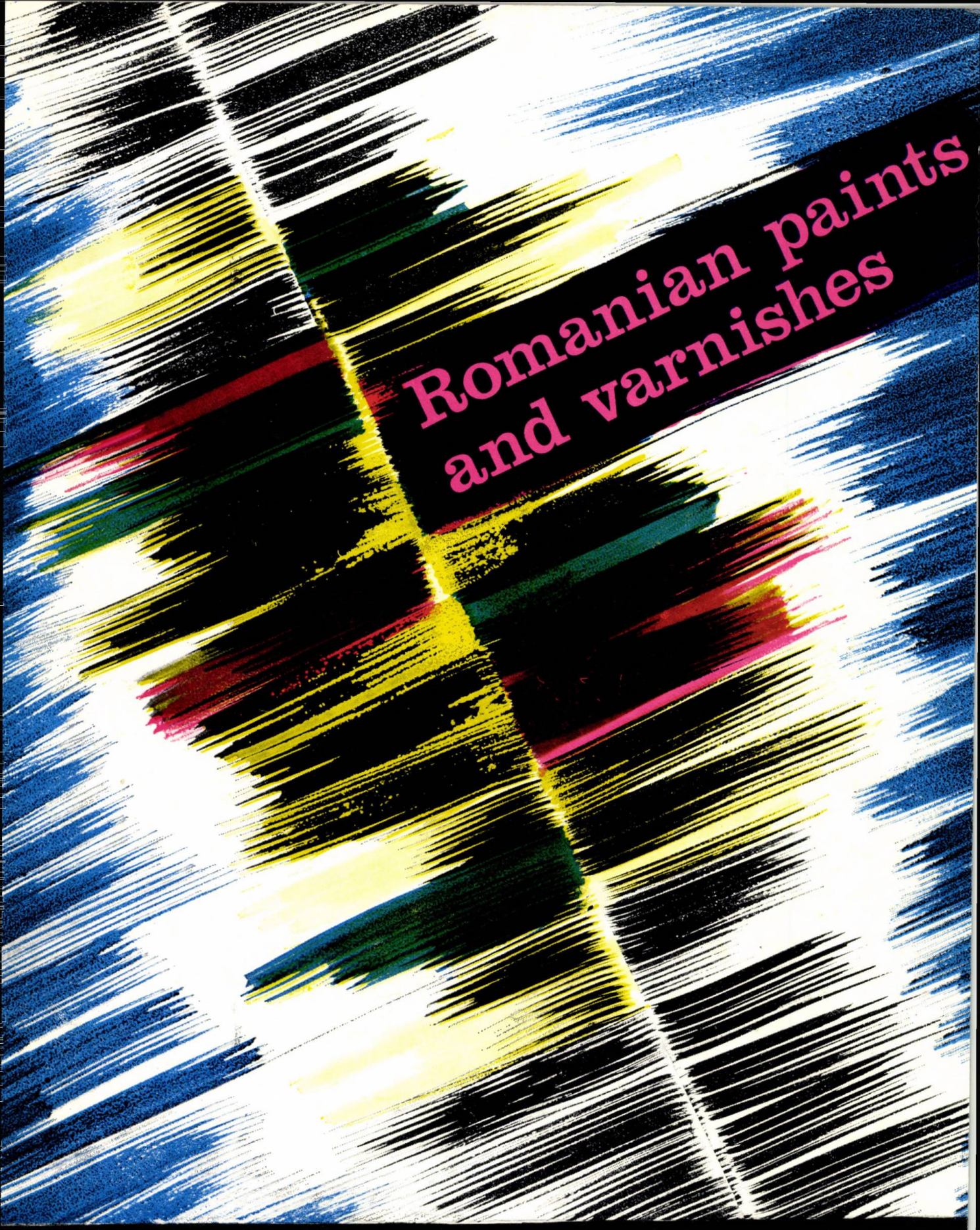
revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

mai 1976
5
vol. 21 * pag. 373-464



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *



The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 1700 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 680 grades of printing inks.

A great deal of these products are exp to 20 countries throughout de world

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

mai 1976
5
vol. 27 • pag. 373-464

M. IOVU şi GH. CÎMPEANU

Triseteri. Condensarea bis(clormetil) eterului cu 4-benzilfenoxizi de sodiu 373

M. CONTINEANU

Contribuţii la cinetica descompunerii termice a unor diazocompuşi 377

V. MARINOIU

Model al procesului de piroliză a hidrocarburilor uşoare 380

I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU şi GH. ANDREESCU

Influenţa diluţiei cu apă, asupra selectivităţii acetonitrilului, ca solvent de distilare extractivă 385

S. BALIU, P. LUCA şi GH. IORDACHE

Sabilitatea mecanică a aditviilor amelioratori ai viscozităţii uleiurior lubrifiante. I 388

D. I. MARCHIDAN, M. CIOPEC şi AL. BÎRHALĂ

Caracterizarea termodinamică a unor reacţii de importanţă tehnologică cu ajutorul calorimetriei de cădere 394

L. ONICIU şi E. M. SUCIU

Tipuri de electrozi de oxigen/aer utilizaţi în pile de combustie reci 402

GH. TUDORACHE, S. LINCĂ şi D. ALEXANDRO

Îndepărtarea mercurului din saramura epuizată 409

R. Z. TUDOSE şi V. NICU

Transfer de masă şi de căldură însoţit de reacţie chimică necatalitică în sisteme solid-fluid. I. Modelarea proceselor 411

L. BADEA şi I. BELCEA

Rezolvarea unor probleme de modelare a schemelor complexe, exprimate prin relaţii neliniare 421

S. PORNEALĂ

Calculul termic al instalaţiilor frigorifice 426

C. VIŞA şi A. WOHL

Comportarea unor materiale de construcţie la acţiunea clorului şi a clorurilor de fier, la temperaturi ridicate 433

GR. POPA şi V. DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric al reacţiei Mo(VI) cu 4-propionilpirogalolul 437

GH. ZUCHI şi GH. MORAIT

Contribuţii la dozarea ionului UO_2^{2+}. O nouă metodă absorbţiometrică folosind ca reactiv acidul 2-azo-[7′-(1′,8′-dihidroxi-3′, 6′-disulfo-2′-azo)-naftil-2″-carboxifenil-fenilfosfonic. II 441

C. PĂTROESCU şi M. COJOCARU

Asupra reacţiei de culoare dintre Fe (III) şi Albastru de Brilliantcrezil 444

GH. BALICA

Noi aplicaţii ale unor derivaţi ai 8-hidroxichinolinei (oxinei). V 446

Perfecţionare profesională. Metode de optimizare 448

Noutăţi pe meridiane 453

Din ţările socialiste 459

Cronică 420, 452

Documentare 460

Brevete 379, 387, 393, 401, 408, 432, 436

Coperta: Combinatului de produse sodice—Govora. Vedere generală

CONTENTS

M. IOVU, GH. CÎMPEANU
Trisethers. The Condensation of Bis (Chloremethyl) Ether with Sodium 4-Benzylfenoxides 373

M. CONTINEANU
Contribution to the Kinetics of the Thermic Decomposition of Some Diazocompounds 377

V. MARINOIU
A Model for Pyrolising Light Hydrocarbons 380

I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU, GH. ANDREESCU
The Influence of Water Dilution on the Selectivity of Acetonitrile as Extraction Distillation Solvent 385

S. BALIU, P. LUCA, GH. IORDACHE
The Mechanical Stability of Additives Improving the Viscosity of Lubricating Oils 388

D. I. MARCHIDAN, M. CIOPEC, AL. BÎRHALĂ
The Thermodynamic Characterization of Some Reactions of Technological Importance by Means of Drop Calorimetry 394

L. ONICIU, E. SUCIU
Types of Oxigen/Air Electrodes Used in Cold Combustion Piles 402

GH. TUDORACHE, S. LINCĂ, D. ALEXANDROV
Mercury Removal from Exhausted Brine 409

R. Z. TUDOSE, V. NICU
Mass- and Heat Transfer Accompanied by a Noncatalytical Chemical Reaction in Solid-Fluid Systems. I. The Process Modelling 411

L. BADEA I. BELCEA
Solving Certain Problems of Complex Flow Sheet Modelling Expressed by Nonlinear Relations 421

S. PORNEALĂ
The Thermic Calculus of Refrigerating Plants 426

C. VIŞA, A. WOHL
The Behaviour of Some Construction Materials to the Action of Chlorine and Iron Chlorides at High Temperatures 433

GR. POPA, V. DUMITRESCU
A Spectrophotometric Study of the Reaction of Mo (VI) with 4-Propionylpyrogallol 437

GH. ZUCHI, GH. MORAIT
Contribution to UO_2^{2+} Ion Determination. A New Absorptiometric Method Using as Reagent 2-Azo-[7′-(1′, 8′-Dihidroxi-3′, 6′-Disulpho-2′-azo)-Naphtyl-2″-Carboxiphenyl] – Phenylphosphonic Acid. II. 441

C. PĂTROESCU, M. COJOCARU
Concerning the Colour Reaction Between Fe (III) and Brilliant Cresil Blue 444

GH. BALICA
New Applications of Some Derivates of 8-Hydroxiquinoline (Oxine). V 446

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139. Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, Г. КЫМПЯНУ
Конденсация би (хлорметил) эфира с 4-бензилфеноксидами натрия 373

М. КОНТИНЯНУ
Всвязи с кинетикой термического разложения некоторых диазосоединений 377

В. МАРИНОЮ
Моделирование процесса пиролиза легких углеводородов 380

И. АНТОНЕСКУ, Р. ЛИПКОВИЧ, М. МИХЭИЛЕСКУ, Г. АНДРЕЕСКУ
Влияние степени разбавления водой на селективность ацетонитрила как растворитель в экстракционной дестилляции 385

С. БАЛИУ, П. ЛУКА, Г. ИОРДАКЕ
Механическая стабильность аддитивов улучшающих индекс вязкости смазывающих масел 388

Д. И. МАРКИДАН, М. ЧОПЕК, АЛ. БЫРХАЛЭ
Термодинамическая характеризация некоторых технологически важных реакции при помощи калориметрии падения 394

Л. ОНИЧУ, Е. СУЧУ
Различные типы электродов кислород/воздух применяемых в топливных ячейках 402

Г. ТУДОРАКЕ, С. ЛИНКЭ и Д. АЛЕКСАНДРОВ
Выделение ртути из отработанного рассола 409

Р. З. ТУДОСЕ и В. НИКУ
Перенос массы и тепла с сопутствующей некаталитической химической реакцией в системах твердое вещество-жидкость. 1. Моделирование процессов 411

Л. БАДЯ Н. ɂЕЛЧЕА
Решение некоторых проблем моделирования комплексных схем, выражемых нелиниарными соотношениями 421

С. ПОРНЯЛЕ
Термический расчет холодильных установках 426

К. ВИША, А. ВОЛЬ
Поведение некоторых строительных материалов под влиянием хлора и хлоридов железа при высоких температурах 433

Р. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ
Спектрофотометрическое изучение реакции MO(VI) с 4-пропионил-пирогаллолом 437

Г. ЗУКИ, Г. МОРАИТ
В связи с определением иона U_2^{2+}. Новый абсорбциометрический метод, применяя в качестве реактива 2-азо-[7-(1′, 8′-дигидрокси-3′, 6′-дисулфо-2′-азо)-нафтил-2″-карбокси-фенил]-фенилфосфониевую кислоту. II 441

К. ПЭТРОЕСКУ, М. КОЖОКАРУ
О цветовой реакции между Fe(III) и брильянт-крезилевой синью 444

Г. БАЛИКА
Новые применения некоторых производных 8-гидроксихинелейна (оксина) 446

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

M. IOVU, GH. CÎMPEANU

Trisäthere. Kondensation des Bis (Chlormethyl) Äthers mit 4-Natriumbenzylphenoxyden 373

M. CONTINEANU

Beiträge zur Kinetik der Wärmezersetzung einiger Diazoverbindungen 377

V. MARINOIU

Das Modell des Pyrolyseprozesses leichter Kohlenwasserstoffe 380

I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU, GH. ANDREESCU

Einfluss der Wasserverdünnung auf die Selektivität des Acetonitrils als extraktives Destillationlösungsmittel 385

S. BALIU, P. LUCA, GH. IORDACHE

Mechanische Stabilität der Verbesserungszusätze der Viskosität der Schmieröle 388

D. I. MARCHIDAN, M. CIOPEC, AL. BÎRHALĂ

Thermodynamische Kennzeichnung einiger Reaktionen von technologischer Bedeutung mit Hilfe der Fallkalorimetrie 394

L. ONICIU, E. SUCIU

In kalten Brennzellen verwendete Wasserstoff/Luft-Elektrodenarten 402

GH. TUDORACHE, S. LINCĂ, D. ALEXANDROV

Beseitigung des Quecksilbers aus verbrauchter Salzlacke 409

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Massen-und Wärmeübertragung im Gefolgen nichtkatalytischer chemischer Reaktion im Fest-flüssig-System. I. Modellierung der Prozesse 411

L. BADEA I. BELCEA

Lösung einiger Modellierungsprobleme komplexer Schemata, durch nichtlineare Beziehungen ausgedrückt 421

S. PORNEALĂ

Thermische Berechnung der Kälteanlagen 426

C. VIŞA, A. WOHL

Verhalten einiger Baustoffe gegenüber der Einwirkung von Chlor und Eisenchloride bei hohen Temperaturen. 433

GR. POPA, V. DUMITRESCU

Spektrophotometrische Untersuchung der Mo-Reaktion (VI) mit 4-Propyonylpyrogalol 437

GH. ZUCHI, GH. MORAIT

Beiträge zur Dosierung des UO_2^{2+}. -Ions. Neue absorbtiometrische Methode mit Verwendung der 2-Azo-[7′-(1′,8-Dihydroxy-3′, 6′-Disulfo-2′-Azo)-Naphtyl-2″-Carboxy-Phenyl] -Phenylphosphorsäure als Reaktiv. II 441

C. PĂTROESCU, M. COJOCARU

Über die Farbreaktion zwischen Fe (III) und Brilliantblau-Crezyl 444

GH. BALICA

Neue Anwendungsbereiche einiger Derivate der 8-Hydroxychinoline (Oxyne). V 446

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

M. IOVU, GH. CÎMPEANU

Triséthers. La condensation du bis(chloreméthyl) éther avec des 4-benzylphénoxydes de sodium 373

M. CONTINEANU

Contributions à la cinétique de la décomposition thermique de certains diazocomposés 377

V. MARINOIU

Model du processus de pyrolyse des hydrocarbures légers 380

I. ANTONESCU, R. LIPKOVICS, M. MIHĂILESCU, GH. ANDREESCU

L'influence de la dilution à l'eau sur la sélectivité de l'acétonitrile comme solvant de distillation extractive 385

S. BALIU, P. LUCA, GH. IORDACHE

La stabilité mécanique des additifs améliorateurs de la de viscosité pour les huiles lubrifiantes 388

D. I. MARCHIDAN, M. CIOPEC, AL. BÎRHALĂ

La caractérisation thermodynamique de certaines réactions d'importance technologique à l'aide de la calorimétrie de chute 394

L. ONICIU, E. SUCIU

Types d'électrodes d'oxygène/air utilisés dans les piles de combustion froides 402

GH. TUDORACHE, S. LINCĂ, D. ALEXANDROV

Elimination du mercure de la saumure épuisée 409

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Transfert de masse et de chaleur accompagné d'une réaction chimique non-catalytique dans des sytèmes solide-fluide. I. Le modelage des processus 411

L. BADEA I. BELCEA

La solution de certains problèmes de modelage des schémas complexes exprimés par des relations non-linéaires 421

S. PORNEALĂ

Le calcul thermique des installations frigorifiques 426

C. VIŞA, A. WOHL

Le comportement de certains matériaux de construction à l'action du chlore et des chlorures de fer à des températures élevées 433

GR. POPA, V. DUMITRESCU

Etude spectrophotométrique de la réaction du Mo (VI) avec le 4-propionylpyrogallol 437

GH. ZUCHI, GH. MORAIT

Contributions au dosage de l'ion UO_2^{2+}. Une nouvelle méthode absorptiométrique utilisant comme réactif l'acide 2-azo-[7′-(1′, 8′-dihydroxy-3′, 6′-disulfo-2′-azo -naphtyl-2″-carboxyphényle]-phénylphosphonique. II 441

C. PĂTROESCU, M. COJOCARU

Au sujet de la réaction de couleur entre le Fe (III) et le bleu de brillant-crésile 444

GH. BALICA

Nouvelles applications de certains dérivés de la 8-hydroxyquinoline (oxine). V 446

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

ÎNALTE DISTINCȚII CONFERITE
UNITĂȚILOR CHIMICE FRUNTAȘE ÎN ÎNTRECEREA SOCIALISTĂ

Institutul de cercetări chimice — distins cu Ordinul Steaua Republicii Socialiste România

Decernarea Steagului Roșu și a Diplomei de fruntaș pe țară

● Institutului de cercetări chimice—ICECHIM ● Întreprinderii de coloranți „COLOROM" — Codlea

Intrată în tradiția instaurată de partid, solemnitatea recunoașterii și răsplătirii eforturilor oamenilor muncii pentru îndeplinirea și depășirea prevederilor planului unic de dezvoltare a economiei naționale, a anagajamentelor suplimentare asumate în întrecerea socialistă, a căpătat în acest an rezonanțe deosebite în contextul celei de a 55-a aniversări a întemeierii Partidului Comunist Român și a sărbătoririi zilei de 1 Mai.

Onorată cu prezența secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, festivitatea înmînării înaltelor distincții a avut loc în ziua de 16 aprilie a.c. la Palatul Marii Adunări Naționale. Cu acest prilej cea mai înaltă distincție — Ordinul Steaua Republicii Socialiste România clasa I-a, pentru locul I a fost conferită Institutului de cercetări chimice—ICECHIM—București.

În cadrul unităților industriale au avut cinstea de a fi decorate: Întreprinderea de coloranți « Colorom »-Codlea — cu Ordinul Muncii clasa I-a, pentru locul I; Întreprinderea rafinăria Ploiești — Ordinul Muncii clasa a II-a, pentru locul II; Combinatul chimic Craiova — Ordinul Muncii clasa a III-a, pentru locul III.

În întrecerea dintre institutele de proiectare ale ministerelor s-a evidențiat Institutul de proiectări tehnologice pentru industria chimică — IPROCHIM — București, căruia i s-a conferit Ordinul Muncii clasa a II-a, pentru locul II.

Mulțumind călduros conducerii de partid și de stat, personal tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru grija deosebită purtată dezvoltării cercetării științifice, președinta comitetului sindicatului din ICECHIM, tovarășa Viorica Dobrescu a arătat că pentru organizația de partid și întregul colectiv de muncă din institut, înalta distincție acordată este un nou prilej de mîndrie patriotică. Mobilizați de Hotărîrile celui de-al XI-lea Congres al Partidului, bucurîndu-se de îndrumarea permanentă a conducerii institutului, a tovarășei academician dr. ing. Elena Ceaușescu, colectivul institutului a realizat și depășit sarcinile de cercetare, precum și angajamentele asumate inițial și suplimentate în iulie 1975. Recenta vizită a secretarului general al partidului la ICECHIM, a mobilizat energiile creatoare ale cercetătorilor în vederea realizării exemplare a sarcinilor ce le revin în acest cincinal.

În încheierea solemnității, primit cu vii și îndelungate aplauze, a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu. După ce a felicitat pe cei decorați, secretarul general al partidului a spus: „La Congresul al XI-lea am caracterizat acest cincinal drept cincinalul revoluției tehnico-științifice. Aceasta pune răspunderi mari în fața cercetării științifice, a proiectării tehnologice, în fața întreprinderilor, a ministerelor, a tuturor oamenilor muncii din industrie și agricultură. Avem toate condițiile pentru a obține succese în realizarea acestor obiective, pentru a face ca nivelul tehnic și calitativ al întregii noastre producții și activități să corespundă obiectivelor trasate la Congresul partidului".

★

La 19 aprilie a.c. s-a desfășurat o adunare festivă în cadrul căreia Institutul de cercetări chimice din București a primit Steagul roșu și Diploma de fruntaș pe țară pentru ocuparea locului I în întrecerea desfășurată în anul 1975 între institutele de cercetări.

În cuvîntul său, dr. ing. Iuliu Moldovan, director adjunct științific al institutului a prezentat principalele realizări ale cercetătorilor de aici în cursul anului trecut pe linia creșterii producției chimice, valorificării unor noi materii prime și auxiliare indigene, reducerii importurilor și creșterii disponibilităților pentru export. Acționînd cu hotărîre pentru înfăptuirea cincinalului înainte de termen, punînd în valoare indicațiile date de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, cu ocazia vizitelor de lucru efectuate aici, cercetătorii institutului au realizat și depășit angajamentele asumate pe anul 1975 privind punerea în funcțiune a 17 obiective industriale, au încheiat cercetările pentru proiectarea a 17 instalații, au stabilit tehnologiile de fabricație pentru produse noi, care vor conduce la reducerea importului. Vorbitorul a înfățișat apoi sarcinile de mare răspundere ce revin cercetătorilor în domeniul chimiei în acest cincinal.

După momentul solemn al înmînării Steagului roșu și a Diplomei de fruntaș pe țară, tovarășul Pavel Ștefan, secretar al Consiliului central al U.G.S.R., a felicitat colectivul de la ICECHIM pentru rezultatele obținute. Cercetătorii institutului au fost, de asemenea, felicitați de tovarășii Gheorghe Caranfil, adjunct al ministerului industriei chimice, și Dumitru Necșoiu, prim-secretar al Comitetului de partid al sectorului 7.

★

În cadrul adunării festive care a avut loc la Întreprinderea „Colorom"-Codlea, ing. Vartolomei Victor, directorul Întreprinderii „Colorom" a înfățișat pe larg rezultatele obținute în producție care au situat colectivul acestei unități pe locul I în întrecerea socialistă pe anul 1975 ceea ce a făcut ca să primească Steagul roșu și Diploma de onoare de unitate fruntașă pe țară.

Chimiștii unității au fost felicitați de tovarășii Virgil Trofin, prim-secretar al Comitetului județean Brașov al P.C.R., Ion Angelescu, adjunct al ministrului industriei chimice, și de Larisa Munteanu, secretar al Consiliului Central al U.G.S.R.

▲ ▲ ▲

MIRCEA IOVU
GHEORGHE CÎMPEANU

Triseteri. Condensarea *bis*(clormetil)eterului cu 4-benzilfenoxizi de sodiu

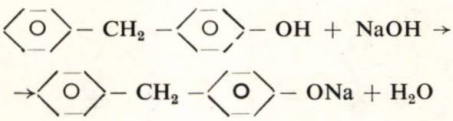
D.C. 547.631.4.66.095.3

Condensations of phenoxiles with aromatic bischloremethylated derivates and with bis (chloremethyl) ether have been carried out by means of an easy method of obtaining anhydrous alkaline phenoxides by the azeotrope distillation of water resulting from the reaction of phenols with sodium hydroxide. The condensation products of 4-benzyl-phenyl-2-methyl-4-benzyl-penyl-2,5-dimethyl-benzyl-3,5-dimethyl-benzyl-2,6 dimethyl-benzyl-phenyl oxide and biphenyloxide with bis (chloremethyl) ether. The reaction products are mixed aliphatic-aromatic trisethers.

În articole precedente s-a prezentat sinteza unor triseteri micşti cu formula generală Ar—O—CH_2—O—CH_2—O—Ar, în care Ar a fost fenil, metil şi dimetilfenil [1], ciclohexilfenil, metilciclohexilfenil şi clorciclohexilfenil [2] sau clor- şi bromfenil [3].

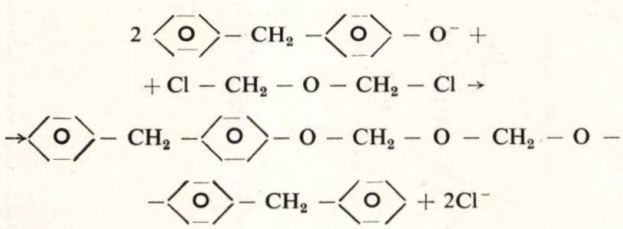
Pentru sinteza triseterilor s-a folosit metoda aplicată la sinteza biseterilor [4], care consta în condensarea derivaţilor diclormetilaţi cu fenoxizi alcalini anhidri.

În aceste reacţii este importantă obţinerea fenoxizilor alcalini anhidri, care se realizează, aşa cum s-a arătat [4], prin distilarea azeotropă a apei rezultate din reacţia fenolilor cu hidroxidul de sodiu, folosind un amestec egal (în volume) de benzen şi etanol. Întîi distilă amestecul ternar apă (23,3%) — benzen (22,8%) — etanol, care are temperatura de fierbere cea mai joasă (64,86°C):



Fenoxidul anhidru rămîne sub formă de suspensie fină (în mică parte dizolvat) în amestecul de alcool — benzen lăsat nedistilat, intenţionat, după distilarea azeotropului ternar.

Adăugîndu-se *bis*-clormetileter peste fenoxidul anhidru are loc atacul nucleofil al ionului fenoxid asupra eterului:



Se formează un triseter dintr-o grupă nouă, necunoscută în literatură, cu randamente bune (circa 80%).

Pentru a obţine difenoximetileter sau di-*p*-clorfenoximetileter, R i e c h e şi G r o s s [5] formează fenoxidul de sodiu în mediu apos şi apoi adaugă *bis*-clormetileterul, cînd se obţin randamente mici (45 şi 55%), sau se obţine în prealabil fenoxidul de sodiu prin evaporarea apei în vid („în topitură") şi apoi se efectuează condensarea fenoxidului de *bis*-clormetileter, cînd randamentele sînt mai mari (85%), dar tehnica de lucru este mai complicată.

În această lucrare sînt prezentaţi şi caracterizaţi produşii de condensare ai 4-benzilfenil-,2-metil-4-benzilfenil, 2,5-dimetilbenzil-, 3,5-dimetilbenzil-, 2,6-dimetilbenzilfeniloxidului şi *bis*-feniloxidului.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate formulele triseterilor sintetizaţi, rezultatele analizei elementare, temperaturile lor de topire, valorile lungimilor de undă şi ale coeficienţilor moleculari de extincţie corespunzători la care absorb în UV, precum şi randamentele obţinute.

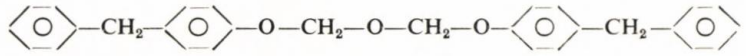
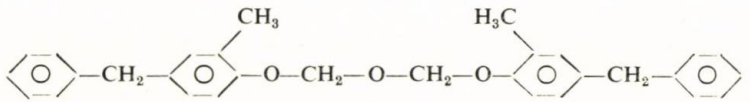
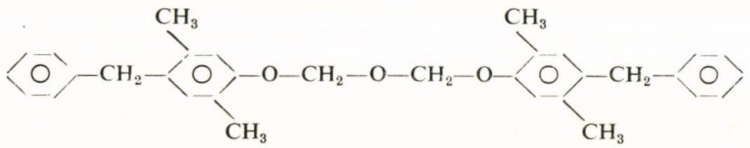
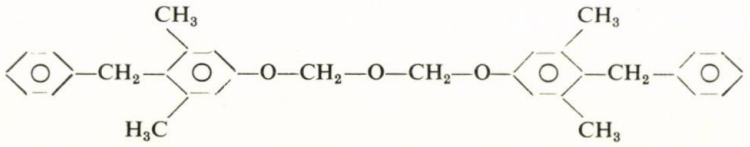
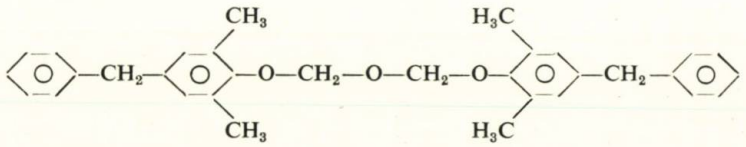
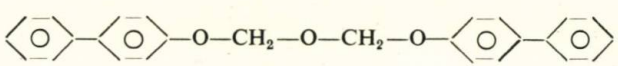
Urmărind datele din tabel se observă că toţi compuşii sînt solizi, avînd valori ale temperaturilor de topire care depind puţin de poziţia radicalilor metil pe inelul fenolic.

Triseterii sintetizaţi absorb în UV la lungimi de undă cuprinse între 262 şi 284 nm. Banda cu valoarea de 262 nm este banda de tip benzenoid, corespunzînd tranziţiilor de electroni din inelul benzenic periferic, a cărui conjugare cu inelul benzenic vecin este întreruptă de grupa —CH_2—.

A doua bandă, situată la aproximativ 269 nm, este tot de tip benzenoid, dar corespunde inelului benzenic legat de oxigen. Efectul batocrom este datorat conjugării electronilor neparticipanţi ai oxigenului cu electronii π aromatici.

Celelalte benzi cu valori mai mari ale lungimilor de undă sînt datorate tranziţiilor $n \rightarrow \pi^*$ din funcţiile eter, care se produc la energii mai mari. Se disting trei benzi, deoarece poziţia atomilor de oxigen este

Tabelul 1

Nr. crt.	Triseteri	Formulă brută	C, %		H, %		$t_{\cdot}$, t C	λ_{max} nm	ε_{max}	Randament
			calculat	găsit	calculat	găsit				
1		$C_{28}H_{26}O_3$	81,96	82,00	6,34	6,60	49,5—50,5	262 u 265,5 u 269 u 272 u 275 282,5	1 900 2 300 2 600 2 800 2 900 2 400	84,21
2		$C_{30}H_{30}O_3$	82,21	81,78	6,84	6,63	79—80	262 u 268 u 275 u 277 284	1 400 1 850 2 200 2 300 2 100	80,5
3		$C_{32}H_{34}O_3$	82,41	81,91	7,29	7,35	110—111	262 u 269 u 275 u 277 282	2 000 2 750 3 250 3 300 3 250	81,0
4		$C_{32}H_{34}O_3$	82,41	82,20	7,29	7,30	101—102	262 u 270 275 u 280	1 850 2 300 2 200 2 700	65,2
5		$C_{32}H_{34}O_3$	82,41	81,88	7,29	7,32	83—84	256 u 259 u 262 u 269 278	1 200 1 400 1 600 1 900 1 300	78,6
6		$C_{26}H_{22}O_3$	81,65	82,00	5,88	5,80	143,5—144,5	276	44 900	64,63

diferită în moleculă, iar tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ sînt puternic afectate de natura grupelor de care este legat oxigenul. Triseterii sintetizați de către autorii acestui studiu au o funcție eter alifatic și două funcții eter mixt, alifatic—aromatic.

În tabelul 1 este menționat, pentru comparație, și *bis*(*p*-bifeniloximetil) eterul, care prezintă în UV o curbă de absorbție largă, cu un singur maxim la 276 nm. Trebuie remarcat faptul că aproximativ la această valoare a lungimilor de undă coeficienții molari de extincție sînt maximi și pentru ceilalți triseteri sintetizați (fig. 1 și 2).

Spectrele în infraroșu pun în evidență existența legăturilor eterice prin absorbții puternice în regiunea 1 235—930 cm^{-1}, în care absorb eterii alifatici și aromatici.

Triseterii avînd atît funcția eter alifatic $—CH_2—O—CH_2—$, cît și cea de eter mixt, alifatic—aromatic, au fie benzi de absorbție mai multe, fie benzi mai largi decît eterii simpli.

În moleculele triseterilor sintetizați, cu formula generală:

$$Ar—O—CH_2—O—CH_2—O—Ar$$

legăturile C—O nu sînt echivalente.

Electronii neparticipanți ai atomilor de oxigen laterali intrînd în conjugare cu electronii π ai nucleelor aromatice, are loc o mărire a ordinului legăturii $C_{Ar}—O$ și, concomitent, o micșorare a constantei de forță a legăturii vecine $O—CH_2$.

Noii eteri sintetizați, avînd structură de eteri micști alifatici—aromatici, ar trebui să absoarbă în IR în domeniile în care absorb eterii alifatici ($\nu_{C-O-C\ asim}$ 1 150—1 070 cm^{-1} și $\nu_{C-O-C\ sim}$ 940 cm^{-1}) și cei aromatici ($\nu_{C-O-C\ asim}$ 1 250 cm^{-1} și $\nu_{C-O-C\ sim}$ 1 040—1 020 cm^{-1}).

Benzile de absorbție ale triseterilor sînt greu de atribuit, pe de o parte, datorită faptului că legătura

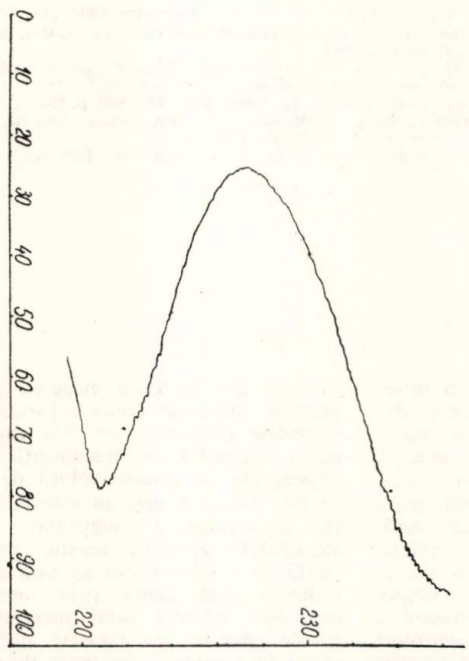


Fig. 1. Spectrul în U.V. al *bis*(*p*-bifeniloximetil)-eterului

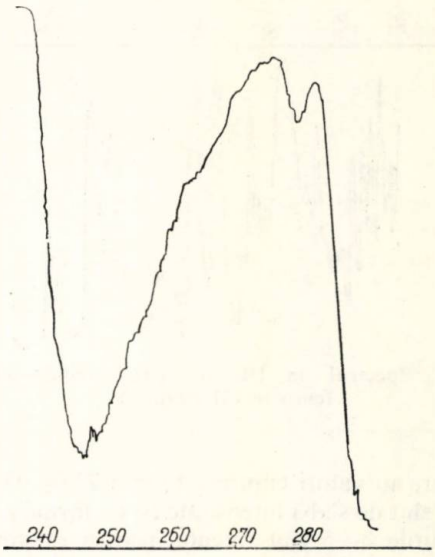


Fig. 2. Spectrul în UV al *bis*(4-benzil-2-metil-fenoximetil) eterului

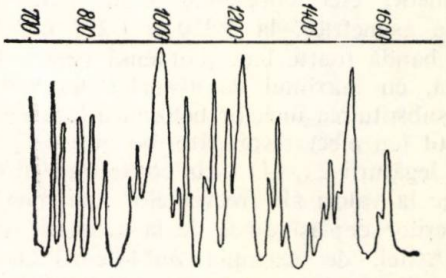


Fig. 3. Spectrul în IR al *bis* (4-benzilfenoximetil) eterului

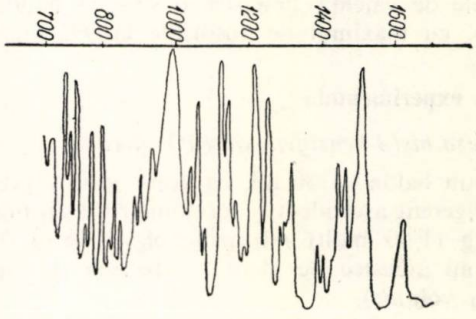


Fig. 4. Spectrul în IR al *bis*(4-benzil-2-metilfenoximetil) eterului

C—O este foarte sensibilă la efecte electronice și la efecte de simetrie care influențează valorile constantelor de forță și, în consecință, valorile frecvențelor, iar pe de altă parte, datorită faptului că, masele atomilor de oxigen și de carbon fiind comparabile, constantele de forță ale legăturilor C—O și C—C sînt apropiate, și în consecință frecvențele de vibrație ale acestor legături se pot suprapune. Intensitățile benzilor de absorbție corespunzătoare vibrațiilor celor două legături sînt însă diferite, datorită diferenței momentului lor de dipol. Benzile de absorbție datorate vibrațiilor de valență ν_{C-O} au intensități care le depășesc pe toate celelalte din spectru (fig. 3, 4 și 5).

În același domeniu în care absorb eterii se găsesc benzile datorate vibrațiilor de deformații în plan

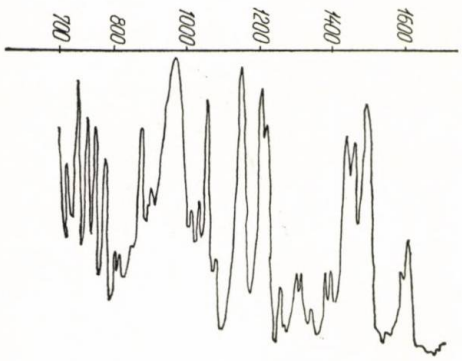


Fig. 5. Spectrul în IR al *bis*(4-benzil-26-dimetil-fenoximetil) eterului).

β_{C-H}, care au valori cuprinse între 1 225 şi 950 cm^{-1}, dar care sînt de slabă intensitate (şi cu formă ascuţită).

În figurile 3—5 sînt trecute, pentru exemplificare, spectrele de absorbţie ale unor ariloximetileteri. Urmărind figurile, se observă că pentru bis(4-benzil-feniloximetil) eter corespund două benzi pentru vibraţiile asimetrice, la 1 250 şi 1 227 cm^{-1}, şi o singură bandă foarte lată şi intensă pentru vibraţia simetrică, cu maximul de absorbţie la 999 cm^{-1}.

Prin substituirea inelelor benzenice legate cu radicali metil (cu efect respingător de electroni) are loc slăbirea legăturii C_{Ar}—O şi, în consecinţă, absorbţiile se petrec la valori ale frecvenţelor mai mici, caracterul eterilor deplasîndu-se de la aromatic spre alifatic. Astfel, de exemplu *bis*(4-benzil-2,6-dimetil-fenoximetil) eterul prezintă pentru vibraţiile asimetrice două benzi la 1 220 şi 1 205 cm^{-1}, iar pentru vibraţiile de valenţă simetrice o singură bandă lată intensă, cu maximul de absorbţie la 975 cm^{-1}.

Partea experimentală

Sinteza bis(4-benzilfenoximetil) eterului

Într-un balon de 50 ml, cu două gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent şi termometru, s-au introdus 3,680 g (1/50 moli) *p*-benzilfenol, 0,808 g NaOH şi 30 ml amestec de alcool şi benzen în raportul 1:1 (în volume).

Amestecul de reacţie a fost încălzit la reflux pînă la completa reacţie a hidroxidului de sodiu cu *p*-benzilfenolul. S-a schimbat atunci refrigerentul ascendent cu unul descendent şi s-au distilat 20 ml amestec azeotrop alcool—apă—benzen.

La *p*-benzilfenoxidul de sodiu anhidru, aflat în balon sub forma unei suspensii fine în amestec de alcool şi benzen rămas nedistilat, s-au adăugat 1,150 g (1/100 moli) *bis*-clormetileter şi s-a încălzit 3 ore la reflux. După răcire la temperatura camerei, triseterul format a cristalizat. În produsul solid se găseşte, de asemenea, şi clorura de sodiu rezultată din reacţie.

Amestecul de produse solide a fost separat de soluţia care conţine eventualele materii prime nereacţionate şi produse intermediare în alcool şi benzen, prin filtrare. Precipitatul depus pe filtru s-a spălat de mai multe ori cu apă, pînă la îndepărtarea totală a clorurii de sodiu, şi la urmă cu 1 ml alcool etilic, după care s-a uscat.

Din sinteză au rezultat 3,00 g *bis*(4-benzilfenoximetil) eter cu t.t. = 47—48°C. După două recristalizări din amestec de alcool şi benzen (în raport de 1:1 în volume), t.t. = 49,5—50,5°C.

Ceilalţi triseteri au fost sintetizaţi în condiţii similare.

Bis(clormetil) eterul a fost obţinut din paraform-aldehidă şi acid clorhidric uscat în prezenţă de acid sulfuric monohidrat [6].

Benzilfenolii au fost sintetizaţi în laborator din fenol, crezoli şi xilenoli cu clorură de benzil, în prezenţa clorurii de zinc, drept catalizator [7].

Spectrele în IR au fost obţinute în pastile de KBr, cu un aparat UR—20, Karl Zeiss—Jena.

Spectrele în UV au fost obţinute în soluţie de ciclohexan, cu un aparat C.F.—Optica—Milano.

Bibliografie

1. Iovu M. şi Cîmpeanu, Gh. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p.883
2. Iovu, M. , Cîmpeanu, Gh. şi Miclovici, N. Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 881
3. Iovu M. şi Cîmpeanu, Gh. Rev. Chim., **27**, nr. 3, 1976, p. 195
4. Iovu, M. Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 1223
5. Rieche A. şi Gross, H. Chem. Ber., **93**, 1960, p. 259
6. * * * Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme — Verlag, **63**, Stuttgart, 1958, p.130
7. Schort, W.F. şi Stewart, L. J. Chem. Soc. 1929, p.555.

* * *

NOUTĂŢI ÎN CHIMIE

La Combinatul chimic de la Borzeşti a început de curînd producţia unui nou tip de răşină sintetică butadienstirenică, utilizată la fabricarea articolelor tehnice din cauciuc, cărora le conferă o mare rezistenţă la şoc.

Obţinerea pe scară industrială a acestei răşini după un procedeu original, pus la punct de un colectiv de specialişti ai combinatului, face posibilă realizarea unor economii evaluate la 4 milioane lei anual, prin diminuarea substanţială a importurilor de asemenea produse.

*

Faptul că mercurul a căpătat o întrebuinţare tot mai largă în chimie şi alte ramuri industriale are, pe lîngă incontestabilele sale avantaje economice, şi implicaţii mai puţin plăcute, care rezultă din nocivitatea deosebită a acestui metal. O interesantă invenţie românească, aplicată în prezent la Combinatul chimic din Rîmnicu-Vîlcea, rezolvă cu succes această problemă. Este vorba despre un procedeu nou de demercurizare a hidrogenului obţinut prin electroliza cu catod de mercur a aerului din halele industriale poluat cu acest agent şi a altor gaze ce conţin vapori de mercur.

Metoda are la bază trecerea gazului printr-o masă de contact formată din materiale poroase, cum sînt cărbunele activ, silicagelul, aluminosilicaţii poroşi, impregnate cu diverse soluţii de săruri de fier trivalent, care au o mare capacitate de reţinere a mercurului.

Rezultatele aplicării acestui procedeu confirmă superioritatea sa faţă de cele utilizate pînă acum, prin numeroase avantaje: elimină total mercurul din gazele epurate, nu necesită utilităţi şi instalaţii complexe, iar masa de contact este ieftină, se prepară uşor şi are o durată mare de folosire.

MIHAI CONTINEANU

Contribuții la cinetica descompunerii termice a unor diazocompuși

D.C. 547.631:66.092

The rate constants for the thermal decomposition of diphenyldiazomethane at 100°C and azibenzyl at 80°C in helium atmosphere have been determined. The total decomposition of melted diphenyldiazomethane has been performed in O_2 atmosphere and in vacuo. The influence of solvent on the thermal decomposition of diphenyldiazomethane has been studied.

Cinetica descompunerii difenildiazometanului și azibenzilului a fost studiată în diverse condiții [1—9], atît în raport cu diazocompusul care dispare, cît și cu produșii de reacție. În această lucrare, urmărind cromatografic cinetica azotului degajat din reacție, se ajunge la concluzii care completează studiul descompunerii termice a celor doi diazoderivați.

Partea experimentală

Descompunerea termică a difenildiazometanului topit, în vid, în atmosferă de heliu și de oxigen, a fost efectuată folosind prima tehnică descrisă într-o lucrare anterioară [1], iar în soluție de benzen sau de ciclohexenă a fost efectuată utilizînd cea de-a doua tehnică prezentată în aceeași lucrare. Azotul degajat din reacție, în toate experimentele, a fost înregistrat la un cromatograf Perkin-Elmer F_6.

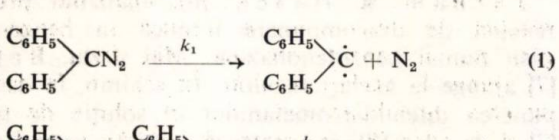
Rezultate și discuții

1. *Descompunerea în atmosferă de heliu*

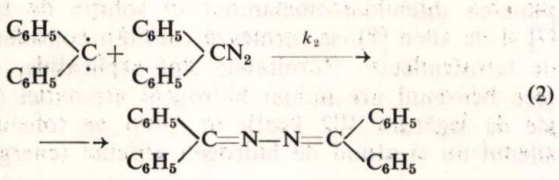
a. Descompunerea difenildiazometanului

Numărul de moli de azot rezultați din reacția de descompunere a difenildiazometanului este dat în coloana doi a tabelului 1.

La descompunerea totală a 0,05 g difenildiazometan s-au obținut $1{,}26 \cdot 10^{-4}$ moli azot. Această valoare este foarte apropiată de $1{,}28 \cdot 10^{-4}$ moli, obținută corespunzător următorului mecanism:



(1)



(2)

Tabelul 1

DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ PENTRU DESCOMPUNEREA DIFENILDIAZOMETANULUI TOPIT ÎN ATMOSFERĂ DE HELIU LA 100 °C

Timp, min	$n_N \times 10^5$, moli	$\frac{n^\circ_D - 2n_N}{n^\circ_D}$	$\ln \frac{n^\circ_D - 2n_D}{n^\circ_D}$	$k_1 \times 10^4$ (s^{-1})
4	0,2495	0,80631	0,21534	4,48
5	0,3115	0,75831	0,27679	4,61
6	0,3669	0,71522	0,33516	4,66
7	0,4266	0,6689	0,4021	4,78
10	0,5737	0,5508	0,59625	4,96
15	0,7641	0,40653	0,9001	5,00
23	0,9061	0,29678	1,21476	4,40
29	0,9997	0,2241	1,4956	4,30
31	1,027	0,2026	1,59618	4,28
				4,60

Singurul produs de reacție identificat a fost benzofenonazina, la fel ca la descompunerea în vid [3].

Variația în timp a numărului de moli de azot este dată de relația:

$$\frac{dn_N}{dt} = k_1 n_D \tag{3}$$

unde n_D — numărul de moli de difenildiazometan existenți la timpul t este:

$$n_D = n_D^0 e^{-2k_1 t} \tag{4}$$

În relația (4) n_D^0 reprezintă numărul de moli de difenildiazometan la $t = 0$.

Introducînd (4) în (3) și integrînd, se obține expresia constantei de viteză:

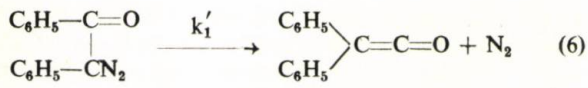
$$k_1 = -\frac{1}{2t} \ln \frac{n_D^0 - 2n_D}{n_D^0} \tag{5}$$

În ultima coloană a tabelului 1 sînt date valorile constantelor de viteză calculate cu ajutorul relației (5); se observă că k_1 este satisfăcător verificată. Valoarea medie a constantei de viteză obținută la descom-

punerea difenildiazometanului în atmosferă de heliu este foarte apropiată de cea obținută la descompunerea lui în aer [2]. Aceasta arată că natura gazului existent deasupra substanței topite nu influențează valoarea lui k_1, chiar dacă gazul poate să reacționeze cu radicalul difenilcarbenic (ca în cazul oxigenului din aer).

b. Descompunerea termică a azibenzilului topit

Acest proces este o reacție monomoleculară cu formare de difenilcetenă și degajare de azot molecular:



(6)

Dacă n'_N este numărul de moli de azot degajați la timpul t și n'_{A° este numărul inițial de moli de azibenzil, atunci constanta de viteză k' se scrie astfel:

$$k'_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{n'_{A^\circ}}{n'_{A^\circ} - n'_N} \qquad (7)$$

Valorile constantei de viteză k'_1 calculate cu ajutorul relației (7) sînt date în ultima coloană a tabelului 2.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ PENTRU DESCOMPUNEREA AZIBENZILULUI TOPIT ÎN ATMOSFERĂ DE HELIU LA 80°C

Timp, min	$n'_N \times 10^5$, moli	$(n'_{A^\circ} - n'_N) \times 10^5$	$\ln \frac{n'_{A^\circ}}{n'_{A^\circ} - n_N}$	$k_1 \times 10^3$, s^{-1}
5	4,715	3,325	0,88295	2,94
6	5,61	2,93	1,213	3,37
7	6,045	1,995	1,3937	3,32
8	6,4	1,64	1,59	3,31
9	6,62	1,42	1,7338	3,21
10	6,971	1,069	2,018	3,36
11	7,223	0,817	2,2866	3,46
12	7,255	0,785	2,3265	3,23
13	7,333	0,707	2,431	3,12
15	7,41	0,61	2,5465	2,85
				3,22

Valoarea ei medie este egală cu cea dată în literatură [4, 5] pentru descompunerea azibenzilului în soluție. Deci, rezultă că solvenții care nu reacționează direct cu azibenzilul (deși ei pot reacționa cu radicalul cetocarbenic) nu modifică viteza de reacție.

2. *Descompunerea totală a difenildiazometanului în vid și în oxigen*

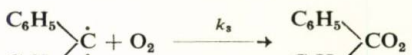
Numărul de moli de azot rezultați la descompunerea totală a difenildiazometanului în vid și în atmosferă de oxigen este dat în coloana doi a tabelului 3.

Tabelul 3

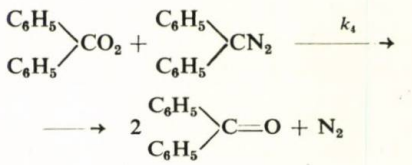
DESCOMPUNEREA TOTALĂ A 0,05 g DIFENILDIAZOMETAN ÎN VID ȘI ÎN OXIGEN

Condiții	$n_N \times 10^5$, moli	$\Delta n_N \times 10^5$, moli	$\frac{\Delta n_N}{(n_N)_v} \cdot 100$
vacuum	12,24	—	—
25 torr O_2	12,45	0,236	1,93
112 torr O_2	13,49	1,274	10,43
193 torr O_2	14,3	2,09	17,11
445 torr O_2	16,64	4,4	35,85

Se observă că, în prezența O_2, cantitatea de azot degajată din reacție crește, ceea ce dovedește că, în afara proceselor (1) și (2), trebuie să mai aibă loc și (8) și (9), confirmate de identificarea benzofenonei în spectrul în infraroșu:



(8)



(9)

Dacă se notează cu (Δn_N) diferența dintre numărul de moli de azot degajați în prezența oxigenului $(n_N)_0$ și în vid $(n_N)_v$, raportul $\frac{\Delta n_N}{(n_N)_v}$ este contribuția relativă a reacției cu oxigenul. Așa cum se vede din tabelul 3, contribuția reacției cu oxigenul crește odată cu mărirea presiunii lui. În afară de aceasta, prezentele măsurători dau informații cu privire la contribuția reacției cu oxigenul în cazul descompunerii în aer a difenildiazometanului, descrisă în lucrarea [2]. Din tabelul 3 rezultă că pentru 152 torr oxigen existenți în aer, contribuția relativă a reacției cu oxigenul pentru descompunerea totală este ~ 13%. Această valoare a fost confirmată și din determinarea spectrofotometrică a benzofenonei formate în reacție.

3. *Descompunerea termică a difenildiazometanului în soluție benzenică*

Descompunerea difenildiazometanului în soluție benzenică a fost efectuată pentru a se vedea influența asupra reacției a unui solvent inert. Rezultatele sînt date în tabelul 4.

Ultima coloană conține constantele de viteză calculate cu ajutorul relației (5).

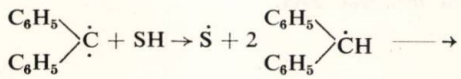
Parham și Hasek [6], analizînd produșii reacției de descompunere termică în benzen, au găsit numai benzofenonazină. Mai tîrziu, Bethel [7] ajunge la același rezultat. În schimb, la descompunerea difenildiazometanului în soluție de toluen [7] și de xilen [8], se formează cantități considerabile de tetrafeniletan. Rezultatele sînt explicabile, deoarece benzenul are numai hidrogeni aromatici (energie de legătură 102 kcal), în timp ce toluenul și xilenul au și atomi de hidrogen alifatici (energie de

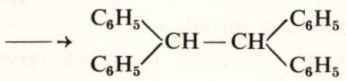
Tabelul 4

DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ PENTRU DESCOMPUNEREA DIFENILDIAZOMETANULUI ÎN SOLUȚIE BENZENICĂ LA 80 °C.

Timp min	$n_N \times 10^5$, moli	$(n_D^\circ - 2n_N) \times 10^5$	$\ln \frac{n_D^\circ}{n_D^\circ - 2n_{N_2}}$	$k_1 \times 10^5$ s^{-1}
60	2,552	9,895	0,41602	5,78
90	3,44	8,12	0,61373	5,68
120	4,28	6,44	0,846	5,87
163	5,18	4,64	1,1733	6,00
225	6,23	2,53	1,7797	6,59
				6,00

legătură 94—96 kcal). În acest caz formarea tetrafeniletanului se explică prin următoarea reacție:





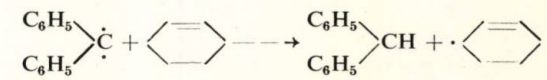
(10)

unde SH— reprezintă solventul.

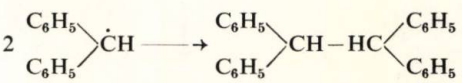
Valoarea medie a constantei de viteză $k_1 = 6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} obținută la descompunerea difenildiazometanului în benzen este comparabilă cu $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} și $6{,}23 \cdot 10^{-1}$, determinate la descompunerea lui în absența solventului [2, 3]. Aceasta arată clar că mecanismele de reacție în absența și în prezența benzenului sînt similare.

4. *Descompunerea difenildiazometanului în soluție de ciclohexenă*

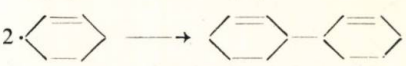
Franzen și Joschek [9] au arătat că produșii reacției de descompunere a difenildiazometanului în ciclohexenă sînt tetrafeniletanul și 3-3′-biciclohexil. Mecanismul de reacție implică următoarea secvență:



(11)



(12)



(13)

Întrucît radicalul difenilcarbenic reacționează cu ciclohexena, rezultă că reacția (2) este suprimată și astfel ar trebui să se obțină întreaga cantitate de azot. Într-adevăr, la descompunerea totală a 5 ml soluție $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l difenildiazometan în ciclohexenă s-au obținut $14{,}5 \cdot 10^{-5}$ moli de azot, care reprezintă 97% din valoarea teoretică de $15 \cdot 10^{-5}$.

Rezultatul obținut este încă o confirmare că în acest caz produsul de reacție nu mai conține azot în moleculă, spre deosebire de descompunerea în topitură sau în soluție benzenică.

Bibliografie

1. Contineanu, M., Oncescu, T., Schindler, R.N. Rev Roumaine Chim., 18, 1973, p. 549
2. Oncescu, T., Contineanu, M. și Bălăceanu, G., Rev. Roumaine Chim., 17, 1972, p. 213
3. Contineanu, M., Oncescu, T., Schindler, R. N., Ann. Univ. Buc. (Seria Chimie) 2, 1971, p. 69.
4. Jugelt, W. și Schmidt, D., Tetrahedron, 25, 1969, p. 965
5. Fahr, E. Keil, K. H., Lind, H. și Scheckenbach, F., Z. Naturforsch. 206, 1965 p. 526
6. Parham, W. E. și Hasek, W. R., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1954 p. 935
7. Bethekll, D. Whittaker, D. și Callister, J.D., J. Chem. Soc. (B) 1965, p.2466
8. Murgulescu, I. G. și Oncescu, T. Rev. chim. Phys. 58, 1965, p. 508
9. Franzen, V. și Joschek, H Liebigs Ann. Chem. 633, 1960, p.7

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE BAZATE PE FOSFAȚI DE AMONIU

BREVET R.S.R. NR. 59646

Invenția se referă la un procedeu de preparare a îngrășămintelor complexe pe bază de fosfați de amoniu și de calciu, azotat de amoniu și săruri de potasiu, cu solubilitate mare în apă și tendință redusă de aglomerare. În scopul măririi solubilității în apă, a îngrășămintelor fosforitele se atacă cu acid fosforic avînd o concentrație de 42—44% P_2O_5 și la o rație de 300—340% față de cea stoichiometrică, după care pulpa se amonizează pînă la un $pH = 5$.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— se mărește solubilitatea în apă a îngrășămintelor;

— îngrășămîntul obținut are tendința redusă de aglomerare, reducîndu-se total sau parțial consumul de agent de pudrare.

Dosar nr. 63104 Int. cl.: C 05 B 11/10
Data înregistrării: 16.04. 1970 Cl.: 16, 4
Data publicării: 30.11.1975

Autori:
Ing. Ilie Morariu
Ing. Ion Martin
Ing. Petre Ruxandra
Ing. Nicolae Dumitrescu
Ing. Paul Nicula
Ing. Moise Goia
Ing. Viorel Apreotesii

Titular:
Combinatul de îngrășăminte chimice — Tr. Măgurele

VASILE MARINOIU

Model al procesului de piroliză a hidrocarburilor ușoare

D.C. 665.63:66.091.5:001.57

Starting from the equation based on transport phenomena developed for the generalized quantity, particularly being mass, heat or momentum, the paper established the model of pyrolisis of light hidrocarbons. Some important phenomena of transport neglected in other papers were used here, giving a better (more accurate) description.

The analysis of the results obtained by simulating the process of ethane pyrolisis on a digital computer gave a good agreement with the industrial data.

Preocupările existente și realizările importante obținute în domeniul modelării proceselor de piroliză în ultimii 10 ani [4, 7, 9] sînt justificate pe deplin dacă se are în vedere importanța acestora pentru întreaga industrie petrochimică. Modelele matematice elaborate sînt fie statistice [4, 5], fie analitice [7, 9].

O trăsătură generală a modelelor construite constă în sporirea continuă a acurateții cu care acestea descriu procesele de piroliză. Pe această linie, în cadrul acestei lucrări pornind de la ecuația de transport al unei mărimi generalizate ψ, care în cazuri particulare poate fi masă, căldură sau impuls, se stabilește modelul pentru piroliza hidrocarburilor ușoare. Urmînd această cale a fost posibilă cuprinderea în model a unor fenomene de transport neglijate în lucrările apărute pînă în prezent.

Analiza rezultatelor simulării pe calculatorul numeric a procesului de piroliză a etanului, comparativ cu cele industriale, arată că modelul construit descrie corect sistemul cercetat.

Forma generală a modelului matematic

Fie procesul chimic din figura 1, în care sînt prezente φ faze, fiecare fază conținînd K componenți.

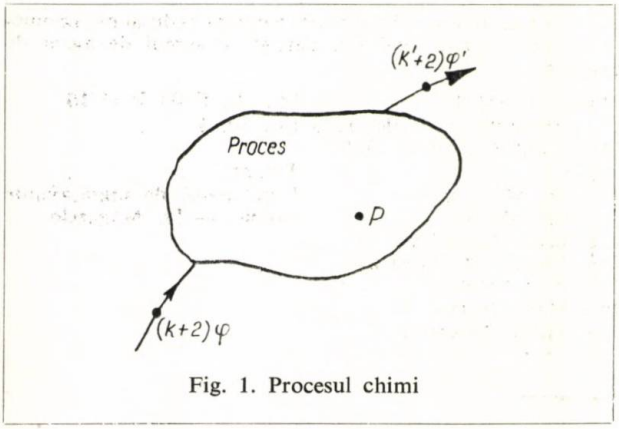


Fig. 1. Procesul chimi

Se notează cu ψ o mărime generalizată care, pentru procesul chimic din figura 1, poate reprezenta masă, energie calorică sau impuls.

În proces sînt prezentate simultan fenomenele de difuziune, convecție, transfer interfazic și surse sau consumatori. Există astfel transferul prin difuziune al componentului i, transferul prin conductibilitate al energiei calorice și transferul prin difuziune al impulsului. Pentru al doilea fenomen unitar există transfer prin convecție de masă, de energie calorică și de impuls ș.a.m.d.

Deoarece mărimea generalizată ψ se supune legii de conservare, se poate scrie următoarea ecuație de transport [1, 2]:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \text{div}\,(\delta_{ef}\ \text{grad}\ \Gamma) - \text{div}\,(\Gamma \bar{v}) - \omega\varepsilon\Delta\Gamma - G, \qquad (1)$$

unde:

- Γ este densitatea mărimii generalizate ψ, cantitate/m³;
- t — timpul, s;
- δ_{ef} — coeficientul generalizat efectiv al curentului de conducție, m²/s;
- v — viteza, m/s;
- ω — suprafața specifică de transfer, m²/m³;
- ε — coeficientul generalizat de transfer;
- $\Delta\Gamma$ — diferența densității generalizate între fazele aflate în contact;
- G — cantitatea produsă (consumată) de sursă (consumator), cantitate/m³ · s.

Densitatea generalizată Γ se obține prin raportarea mărimii χ la volumul V.

Prin modul în care este scrisă, termenul de conducție cuprinzînd coeficientul generalizat efectiv δ_{ef}, ecuația de transport (1) este valabilă pentru fluide vîscoase atît în curgere laminară, cît și în curgere turbulentă.

Înlocuind ψ din ecuația (1) cu mărimile masă, căldură și impuls, se obține un sistem de ecuații diferențiale asociat fenomenelor de transport din procesul chimic considerat. Aceste calcule sînt efectuate detaliat în lucrările [1, 2, 6].

În cele ce urmează, atenția va fi concentrată asupra aplicării ecuației (1) la reactorul de piroliză.

Modelul matematic al reactorului

Pentru început singura ipoteză care se face constă în admiterea aceloraşi proprietăți în secțiunea transversală a amestecului din reactor.

Înlocuind densitatea generalizată Γ din ecuația (1) în mod corespunzător pentru fiecare mărime:

masă, m:

$$\psi = m,\ \Gamma = \frac{\psi}{V} = \frac{m}{V} = \rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right], \tag{2}$$

cantitate din componentul i, N_i:

$$\psi = N_i,\ \Gamma = \frac{\psi}{V} = \frac{N_i}{V} = C_i \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right], \tag{3}$$

energie calorică, $mCpT$:

$$\psi = mC_pT,\ \Gamma = \frac{\psi}{V} = \frac{mC_pT}{V} = \rho C_pT \left[\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3}\right] \tag{4}$$

impuls, $m\bar{v}$:

$$\psi = m\bar{v},\ \Gamma = \frac{\psi}{V} = \frac{mv}{V} = \rho\bar{v} \left[\frac{\text{kg m}}{\text{m}^3\,\text{s}}\right], \tag{5}$$

se obține următorul sistem de ecuații diferențiale:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{ef}\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) - \frac{\partial (\rho v)}{\partial x}; \tag{6}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{efi}\frac{\partial C_i}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}(C_i v) - r_i; \tag{7}$$

$$i = 1, 2, \ldots, \text{K}$$

$$\frac{\partial (\rho C_pT)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_{ef}\frac{\partial T}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}(\rho C_pTv) + \tag{8}$$

$$+ \sum_{j=1}^{n} \Delta_R H_j\ r_j + \omega K_T\ (T - T_K);$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\rho v \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{4}{3}\eta \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \rho g_x; \tag{9}$$

$$p = z\rho \frac{\text{R}T}{\bar{M}}. \tag{10}$$

Notațiile noi introduse în relațiile (2). . .(10) sînt:

ρ — densitatea, kg/m³;
C_i — concentrația componentului i, kmol/m³;
C_p — căldura specifică a amestecului din reactor kcal/kg · K;
T — temperatura, K;
x — lungimea curentă a reactorului, m;
D_{ef} — coeficientul de difuziune efectivă axială, m²/s;
D_{efi} — coeficientul de difuziune efectivă axială pentru componentul i, m²/s;
r_i — viteza de reacție a componentului i, kmol/m³s;
λ_{ef} — coeficientul de conductibilitate efectivă axială, kcal/mKs;
$\Delta_R H_j$ — entalpia de reacție a reacției j, kcal/kmol;
n — numărul reacțiilor chimice;
K_T — coeficientul global de transfer al căldurii, kcal/m²Ks;
T_K — temperatura peretelui țevii tubului, K;
p — presiunea, N/m²;
η — vîscozitatea dinamică, Ns/m²;
g_x — proiecția accelerației gravitației după axa x, m/s²;
z — coeficientul de neidealitate al amestecului gazos, care în cele ce urmează se ia $z = 1$ datorită temperaturii reduse și presiunii reduse la care se desfășoară piroliza;
$\bar{M}$ — masă moleculară medie, kg/kmol;
R — constanta generală a gazelor, J/kmol · K.

În lucrarea [6] este prezentată detaliat obținerea acestor ecuații și, în mod special, a ecuației (9) de transport al impulsului.

Sistemul de ecuații diferențiale (6) ··· (10) descrie regimul dinamic al reactorului.

În cele ce urmează, termenul $\frac{4}{3}\eta\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$, care reprezintă pierderile de sarcină datorită viscozității, se înlocuiește, pentru curgeri turbulente, cu expresia Weisbach — Darcy:

$$-\frac{\lambda}{2\text{d}}\rho v^2 \tag{11}$$

unde:

d este diametrul interior al reactorului, m;
λ — coeficientul de frecare hidraulică.

În cazul studiului de față, mediul care curge fiind gazos și la presiune mică, termenul ρg_x din ecuația (9) poate fi neglijat. De asemenea, pentru acest sistem chimic pot fi neglijați curenții axiali de difuziune și conductibilitate.

Luînd în considerare aceste ipoteze, sistemul (6)—(10) poate fi scris sub forma:

$$\frac{\text{d}(C_i v)}{\text{d}x} - r_i = 0; \quad i = 1,2, \ldots, K \tag{12}$$

$$\frac{\text{d}(\rho C_pTv)}{\text{d}x} + \sum_{j=1}^{n} \Delta_R H_j r_j + \omega K_T(T - T_K) = 0; \tag{13}$$

$$\rho v \frac{\text{d}v}{\text{d}x} + \frac{\text{d}p}{\text{d}x} + \frac{\lambda}{2\text{d}}\rho v^2 = 0; \tag{14}$$

$$\rho v = \rho_0 v_0; \tag{15}$$

$$p = \rho \frac{\text{R}T}{\bar{M}}. \tag{16}$$

Termenul de transfer al căldurii de la peretele reactorului la amestecul gazos $\omega K_T(T—T_K)$ presupune cunoscută temperatura peretelui $T_K(x)$. Atunci cînd nu se cunoaște funcția $T_K(x)$, cum este cazul la

Tabelul 1

DATELE INIȚIALE

$X_{C_2H_6} = 0.89$ $X_{C_2H_4} = 0.06$ $X_{C_3H_6} = 0.05$ $P = 4.7$ daN/cm² $T = 823$ K $Q_h = 1380$ Nm³/h $Q_a = 465$ m³/h $\rho_a = 1.24$ kg/m³

PROFILUL DE TEMPERATURĂ

$T = 1173 + 233.3\ (x/L) - 133.33\ (x/L)^2$

L	ρ_a	P	V	T	C_2H_6	C_2H_4	H_2	CH_4
0.0	1.80	4.7	55.3	823.0	0.04009	0.00270	0.0	0.0
5.0	1.69	4.6	59.0	867.6	0.03767	0.00254	0.0	0.0
10.0	1.59	4.6	62.5	907.0	0.03564	0.00241	0.00001	0.00001
15.0	1.51	4.5	65.8	941.7	0.03387	0.00232	0.00003	0.00002
20.0	1.44	4.5	69.0	972.0	0.03225	0.00229	0.00009	0.00005
25.0	1.38	4.4	72.1	997.4	0.03065	0.00239	0.00024	0.00012
30.0	1.32	4.4	75.3	1017.2	0.02896	0.00266	0.00054	0.00024
35.0	1.27	4.3	78.6	1031.7	0.02714	0.00310	0.00100	0.00040
40.0	1.21	4.3	82.1	1042.1	0.02522	0.00366	0.00156	0.00060
45.0	1.16	4.2	85.8	1049.8	0.02327	0.00427	0.00218	0.00080
50.0	1.11	4.1	89.7	1055.8	0.02134	0.00488	0.00281	0.00101
55.0	1.06	4.0	94.0	1061.1	0.01948	0.00545	0.00341	0.00121
60.0	1.01	3.9	98.5	1065.8	0.01769	0.00595	0.00398	0.00139
65.0	0.96	3.8	103.5	1070.4	0.01600	0.00638	0.00449	0.00156
70.0	0.91	3.7	108.9	1074.9	0.01441	0.00674	0.00494	0.00172
75.0	0.87	3.6	114.9	1079.5	0.01292	0.00701	0.00533	0.00185
80.0	0.82	3.5	121.5	1084.2	0.01152	0.00719	0.00566	0.00196
85.0	0.77	3.4	128.8	1088.9	0.01022	0.00729	0.00591	0.00206
90.0	0.73	3.3	137.2	1093.8	0.00901	0.00731	0.00610	0.00213
95.0	0.68	3.1	146.7	1098.6	0.00788	0.00725	0.00622	0.00217
100.0	0.63	2.9	157.9	1103.5	0.00685	0.00710	0.00627	0.00219
105.0	0.58	2,8	171.2	1108.4	0.00589	0.00687	0.00623	0.00218
110.0	0.53	2.6	187.6	1113.2	0.00502	0.00655	0.00610	0.00213
115.0	0.48	2.4	208.7	1117.9	0.00421	0.00614	0.00587	0.00204
120.0	0.42	2.1	237.7	1122.5	0.00345	0.00562	0.00550	0.00190

COMPOZIȚIA GAZULUI CRACAT, în fracții volumice

$X_{C_2H_6} = 0.199188$ $X_{C_2H_5} = 0.323939$ $X_{H_2} = 0.317062$ $X_{CH_4} = 0.109317$

proiectarea cuptorului, se lucrează cu fluxul caloric pe unitatea de suprafață (tensiunea termică) Φ, kcal/m²s [10]. În acest caz, ecuația (13) ia forma:

$$\frac{\mathrm{d}(\rho C_p T v)}{\mathrm{d}x} + \sum_{j=1}^{n} \Delta_R H_j r_j + \omega\Phi. \qquad (17)$$

Mărimile r_j,$\Delta_R H_j$, C_p și $\overline{M}$ care intervin în ecuațiile menționate se calculează cu relațiile:

$$r_j = r_j\ (C_1,\ C_2, \ldots, C_K,\ T); \qquad (18)$$

$$\Delta_R H_j = b_{0j} + b_{1j}T + b_{2j}T^2 + b_3T^3 + b_{4j}T^4 + b_{5j}/\mathrm{T}; \qquad (19)$$

$$C_p = \sum_{i=1}^{k} g_i\,(a_{0i} + a_{1i}T + a_{2i}T^2 + a_{3i}T^3 + a_{4i}/T^2)/M_i; \qquad (20)$$

$$\overline{M} = \rho \Big/ \sum_{i=1}^{k} C_i, \qquad (21)$$

unde:

g_i este fracția de masă a componentului i;

M_i — masa moleculară a componentului i;

a_{0i}, a_{1i}, . . ., a_{4i} și b_{0j}, b_{1j}, . . ., b_{5j} sînt coeficienți constanți.

Sistemul de ecuații (12)—(16) este neliniar. Pentru soluționarea numerică a acestuia, sistemul trebuie adus la o formă convenabilă.

Fără a reda etapele intermediare de transformare [6], se prezintă în continuare forma finală a sistemului obținut:

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = \frac{\dfrac{\lambda}{2\,\mathrm{d}R}\overline{M}v^2 - \dfrac{\sum_{j=1}^{n}\Delta_R H_j r_j + \omega K_T(T-T_K)}{\rho C_p v + \rho v T\, C_{pT}} - \dfrac{T\sum_{i=1}^{k} r_i}{v\sum_{i=1}^{k} C_i}}{2\dfrac{T}{v} - v\dfrac{\overline{M}}{R} - \dfrac{\rho T}{\overline{M}v\sum_{i=1}^{k} C_i}}; \qquad (22)$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{\sum_{j=1}^{n}\Delta_R H_j r_j + \omega K_T\ (T-T_K)}{\rho C_p v + \rho v T\, C_{pT}} \qquad (23)$$

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}x} = -\left(r_i + C_i\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}\right)\frac{1}{v}; \quad i = 1,2,\ldots,K \qquad (24)$$

$$\rho = \frac{v_0}{v}\rho_0; \qquad (25)$$

$$p = \rho\frac{RT}{\overline{M}}, \qquad (26)$$

unde C_{pT} reprezintă derivata căldurii specifice cu temperatura ($\mathrm{d}C_p/\mathrm{d}T$).

Tabelul 1

DATELE INIȚIALE

$X_{C_2H_6} = 0.89$ $X_{C_2H_4} = 0.06$ $X_{C_3H_6} = 0.05$ $P = 4.7$ daN/cm^2 $T = 823$ K $Q_h = 1380$ Nm^3/h $Q_a = 465$ m^3/h $\rho_a = 1.24$kg/m^3

PROFILUL DE TEMPERATURĂ

$T = 1173 + 233.3\ (x/L) - 133.33\ (x/L)^2$

L	C_2H_2	C	C_3H_6	C_4	CO	H_2O
0.0	0.0	0.0	0.225E-02	0.0	0.0	0.0237
5.0	0.700E-08	0.0	0.212E-02	0.230E-06	0.573E-11	0.0223
10.0	0.391E-07	0.0	0.200E022	0.103E-05	0.161E-09	0.0211
15.0	0.156E-06	0.0	0.190E-02	0.331E-05	0.226E-08	0.0201
20.0	0.504E-06	0.0	0.180E-02	0.868E-05	0.204E-07	0.0192
25.0	0.136E-05	0.0	0.171E-02	0.191E-04	0.127E-06	0.0183
30.0	0.311E-05	0.0	0.160E-02	0.355E-04	0.563E-06	0.0176
35.0	0.607E-05	0.0	0.149E-02	0.567E-04	0.183E-05	0.0169
40.0	0.103E-04	0.0	0.139E-02	0.803E-04	0.464E-05	0.0162
45.0	0.158E-04	0.0	0.128E-02	0.104E-03	0.973E-05	0.0155
50.0	0.223E-04	0.0	0.118E-02	0.128E.03	0.178E-04	0.0148
55.0	0.294E-04	0.0	0.108E-02	0.150E-03	0.294E-04	0.0142
60.0	0.369E-04	0.0	0.997E-03	0.171E-03	0.450E-04	0.0135
65.0	0.447E-04	0.392E-06	0.916E-03	0.191E-03	0.647E-04	0.0129
70.0	0.524E-04	0.249E-05	0.840E-03	0.210E-03	0.873E-04	0.0122
75.0	0.599E-04	0.936E-05	0.769E-03	0.228E-03	0.110E-03	0.0116
80.0	0.669E-04	0.217E-04	0.703E-03	0.245E-03	0.133E-03	0.0109
85.0	0.734E-04	0.395E-04	0.642E-03	0.260E-03	0.154E-03	0.0103
90.0	0.790E-04	0.626E-04	0.584E-03	0.272E-03	0.175E-03	0.0097
95.0	0.836E-04	0.904E-04	0.530E-03	0.283E-03	0.194E-03	0.0090
100.0	0.869E-04	0.122E-03	0.479E-03	0.289E-03	0.211E-03	0.0084
105.0	0.887E-04	0.155E-03	0.431E-03	0.292E-03	0.224E-03	0.0077
110.0	0.889E-04	0.188E-03	0.385E-03	0.290E-03	0.234E-03	0.0071
115.0	0.870E-04	0.217E-03	0.340E-03	0.281E-03	0.238E-03	0.0064
120.0	0.827E-04	0.237E-03	0.295-03	0.264E-03	0.234E-03	0.0056

COMPOZIȚIA GAZULUI CRACAT, în fracții volumice

$X_{C_2H_2} = 0.004770$ $X_{C_3H_6} = 0.017034$ $X_{C_4} = 0.015195$ $X_{CO} = 0.013496$

Relațiile (22), (23) și (24), față de cele corespunzătoare din lucrările [7, 11], sînt mai complete, pe această bază fiind eliminate o serie de ipoteze simplificatoare, cum sînt derivatele în raport cu lungimea reactorului ale vitezei, densității, masei moleculare medii etc. Această eliminare de ipoteze simplificatoare constituie o cale importantă de mărire a preciziei cu care modelele construite descriu procesele.

Reacțiile chimice considerate

Cu ajutorul modelului (22)—(26) a fost cercetată piroliza etanului, în alimentare fiind prezentă și propilena în proporție de pînă la 5—6% vol. Din cercetarea literaturii [3, 7, 9] s-a ajuns la considerarea următoarelor reacții chimice:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (27)$$

$$C_2H_6 \longrightarrow \frac{1}{2} C_2H_4 + CH_4 \quad (28)$$

$$C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2 \quad (29)$$

$$C_2H_2 \longrightarrow 2\,C + H_2 \quad (30)$$

$$2\,C_2H_4 \longrightarrow C_4H_6 + H_2 \quad (31)$$

$$2\,C_3H_6 \longrightarrow C_2H_4 + C_4H_8 \quad (32)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (33)$$

Reacțiile chimice (27)—(30) au fost incluse de la început în model. Ulterior, pe baza comparației rezultatelor obținute prin simulare cu cele industriale, au fost adăugate reacțiile chimice (31), (32) și (33).

Includerea reacției chimice (32) este justificată de prezența propilenei în materia primă a reactorului analizat.

Expresiile vitezelor de reacție sînt:

$$r_1 = k_1 e^{-\frac{E_{10}}{RT}} C_{c2} - k_{-1} e^{-\frac{E_{11}}{RT}} C_{c2}' C_{H_2}; \quad (33)$$

$$r_2 = k_2 e^{-\frac{E_{20}}{RT}} C_{c2}; \quad (35)$$

$$r_3 = k_3 e^{-\frac{E_{30}}{RT}} C_{C_2'} - k_{-3} e^{-\frac{E_{11}}{RT}} C_{c_2}'' C_{H_2}; \quad (36)$$

$$r_4 = k_4 e^{-\frac{E_{40}}{RT}} C_{C_2}''; \quad (37)$$

$$r_5 = k_5 e^{-\frac{E_{50}}{RT}} C_{c_2'}^2; \quad (38)$$

$$r_6 = k_6 e^{-\frac{E_{60}}{RT}} C_{c_3'}^2; \quad (39)$$

$$r_7 = k_7 e^{-\frac{E_{70}}{RT}} C_{H20}. \quad (40)$$

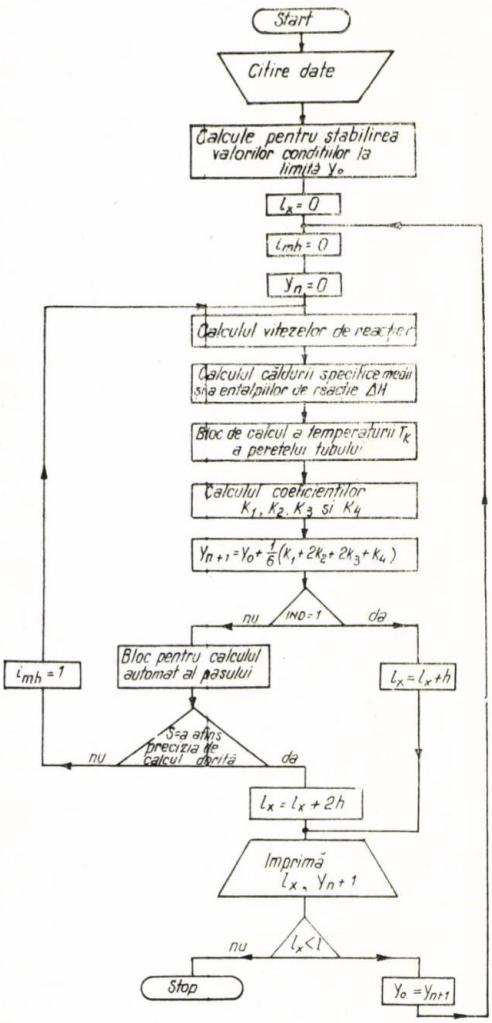


Fig. 2. Schema bloc a programului RKE

Algoritmul de calcul și rezultatele obținute

Folosind notațiile $y_1 = \rho$, $y_2 = P$, $y_3 = T$, $y_4 = C_1$, $y_2 = C_2$, . . ., $y_m = C_k$, sistemul (22)—(26) devine:

$$\frac{dy_i}{dx} = f_i\,(y_1, y_2, \ldots, y_m); \qquad (41)$$

$$i = 1,2, \ldots, k+2$$

$$f_{k+3}\,(y_1, y_2, \ldots, y_m) = 0; \qquad (42)$$

$$f_{k+4}\,(y_1, y_2, \ldots, y_m) = 0. \qquad (43)$$

Sistemul de ecuații diferențiale și algebrice (41)—(43) a fost rezolvat prin integrare numerică au ajutorul algoritmului Runge — Kutta în variantele cu pas fix și pas variabil. Mersul general al calculului poate fi urmărit pe schema logică principială din figura 2.

Calculele au fost efectuate pentru un reactor cu diametrul de 93 mm și lungimea de 120 m. În tabelul 1 sînt date, pentru exemplificare, rezultatele obținute pentru una dintre rulări. În partea superioară a tabelului se prezintă compoziția alimentării, presiunea la intrare (N/m^2), temperatura la intrare (K), debitele de materie primă și abur, densitatea alimentării și profilul de temperatură. Concentrațiile sînt prezentate în $kmol/m^3$. La sfîrșitul tabelului este dată compoziția gazului cracat.

Concluzii

1. Pornind de la ecuația de transport a mărimii generalizate ψ, în lucrare a fost construit modelul matematic al procesului de piroliză a hidrocarburilor ușoare.

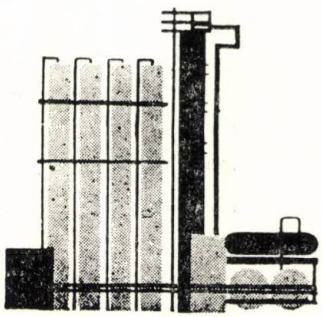
2. Față de lucrările publicate, modelul elaborat se caracterizează printr-o reprezentare matematică mai precisă a fenomenelor, caracteristică rezultată din eliminarea unor ipoteze simplificatoare prezente în literatură.

3. Rezultatele obținute pentru piroliza etanului prin simularea pe calculatorul numeric și compararea cu cele industriale au dovedit că modelul elaborat descrie corect procesul analizat.

4. În literatură [7] se precizează că în cazul unor abateri mai mari ale rezultatelor obținute prin simulare față de cele experimentale, modelul poate fi adaptat, prin modificarea valorilor factorilor preexponențiali și ale energiilor de activare. Această problemă a apărut și în cadrul acestei lucrări mai ales la componenții în cantități mici.

Bibliografie

1. Benedek, P., Laszlo, A. Grundlagen des Chemieingenieurwesens. Leipzig,, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1964.
2. Gilles, D. E. Regelungstechnik, 13, nr. 9, 1965, p. 361—368.
3. Ionescu, C. Piroliza. Institutul de petrol, gaze și geologie, București, 1970.
4. Marinoiu, V. ș.a. Metode și programe statistice pentru modelarea proceselor tehnologice. C.C.E.C.E., București, 1969.
5. Marinoiu, V. ș.a. Chim. 22, nr. 1,1971
6. Marinoiu, V. Teoria optimizării aplicată la reactoarele chimice, Teză de doctorat. Institutul de petrol și gaze, Ploiești, 1974.
7. Mihail, R., Woinaroschy, A. Rev. Chim, nr. 5 1973, p.344—352.
8. Rașeev, S. Procese distructive de prelucrare a țițeiului. București, Ed. tehnică, 1964.
9. Shah, J. M. Ind. Eng. Chem, 59, nr. 5 mai 1967,
10. Suciu, Gh., Pătrașcu, M. Transmisia căldurii. Ingineria prelucrării hidrocarburilor, I, Ed. tehnică, 1973.
11. Zdonik, B. S. ș.a. Manufacturing Ethylene. The Petroleum Publishing Company, Oklahoma, S.U.A. 1971.



IONEL ANTONESCU
ROBERT LIPKOVICS
MARIA MIHĂILESCU
GHEORGHE ANDREESCU

Influența diluției cu apă asupra selectivității acetonitrilului, ca solvent de distilare extractivă

D.C. 547.239.22:66.048

The influence of water dilution on acetonitrile selectivity, as extractive distillation solvent for separating of butadiene — 1,3 from C_4 fraction is presented in the paper. The change of C_4 hydrocarbon volatilities, relative to butadiene — 1,3, in the presence of studied solvents, at different temperatures is given.

Cunoașterea datelor de echilibru de fază lichid-vapori este indispensabilă în proiectarea coloanelor de fracționare, întîlnite frecvent în procesele petrochimice.

În cazul separării butadienei din fracțiunea C_4 de piroliză, principala operație tehnologică o reprezintă distilarea extractivă. Sînt cunoscute diferite procese [1—4] care utilizează ca solvenți furfurolul, N-metilpirolidona, dimetilformamida, acetonitrilul sau amestecul unor solvenți aleși în mod convenabil.

Dacă solventului principal i se adaugă cosolvenți, compoziția amestecului influențează volatilitatea relativă a componenților supuși separării.

În cele ce urmează, se prezintă influența diluției acetonitrilului cu apă asupra echilibrului lichid-vapori, în sistemele de hidrocarburi C_4-solvent.

Partea experimentală

Pentru obținerea datelor de echilibru lichid-vapori ale sistemelor de hidrocarburi C_4-acetonitril apos, s-a folosit metoda „presiunii totale", bazată pe utilizarea ecuației generale de coexistență a fazelor pentru condiții izoterme, dezvoltată dintr-o formă generalizată a ecuației Gibbs-Duhem [5].

Cu această metodă au fost studiate sistemele binare de acetonitril anhidru [6] și, respectiv, de acetonitril apos, cu următoarele hidrocarburi C_4: *n*-butan, 1-butenă, i-butenă, *cis*-2-butenă, *trans*-2-butenă și 1,3-butadienă.

Pentru calculul compoziției vaporilor în echilibru cu lichidul, s-au determinat experimental izotermele $P-x$ ale unor amestecuri

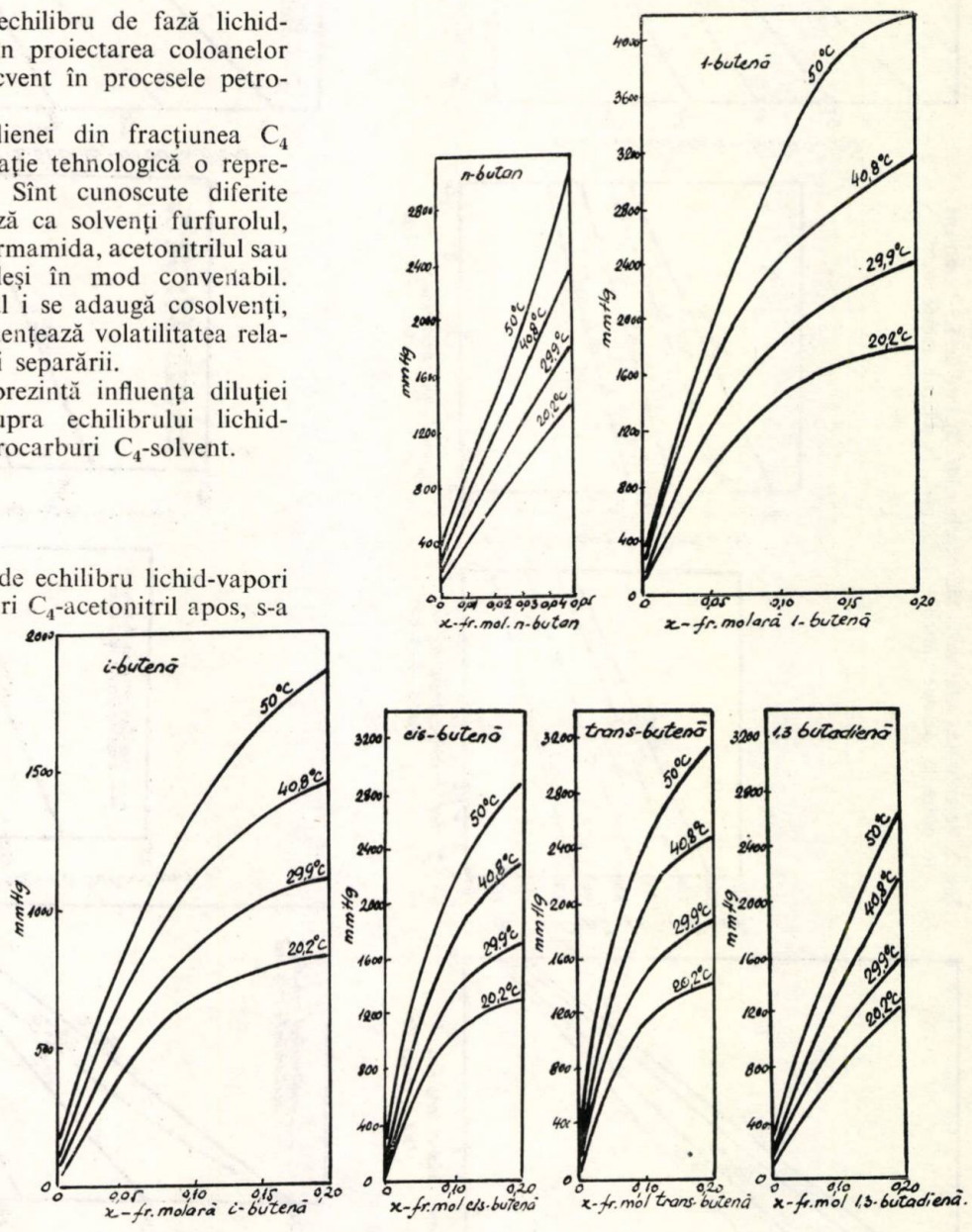
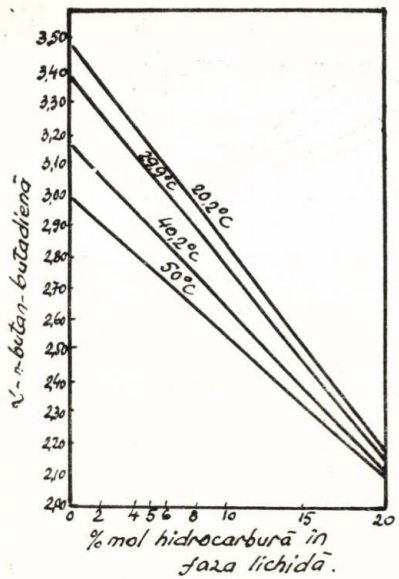


Fig. 1. Izotermele sistemelor binare de hidrocarbură C_4-acetonitril + 10 % apă



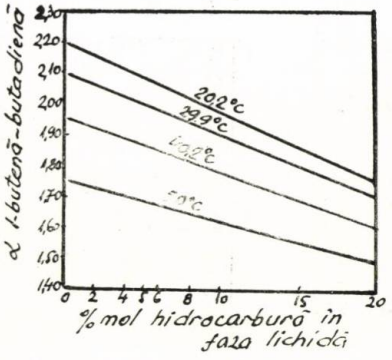
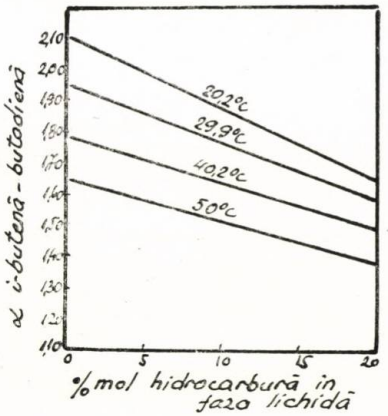
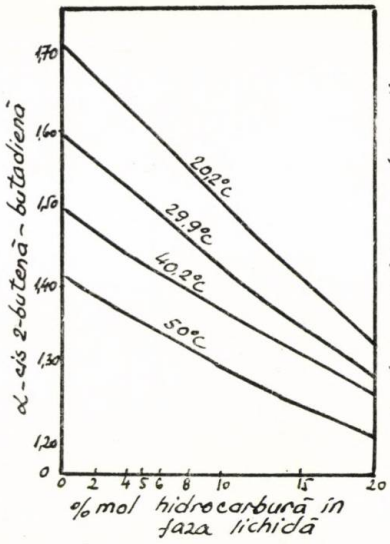
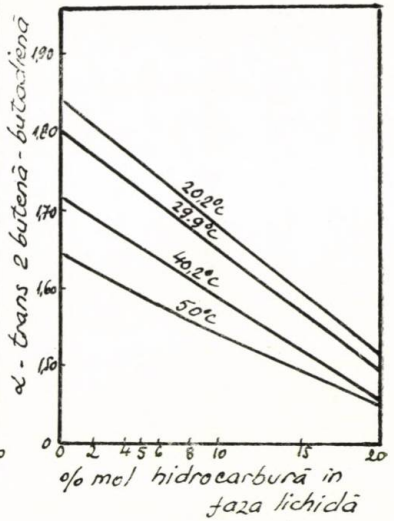


Fig. 2. Volatilitatea relativă a hidrocarburilor C_4, față de 1,3-butadienă, în prezență de acetonitril + 10% apă, la diferite temperaturi







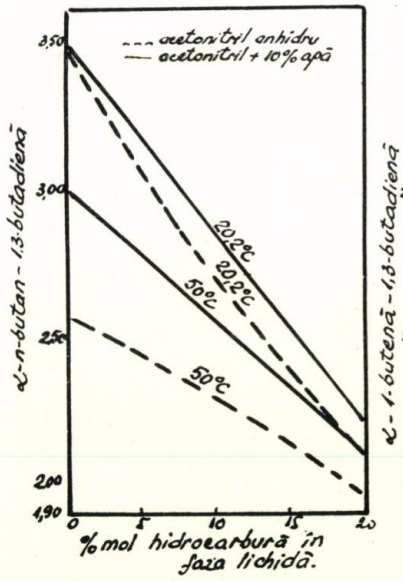


Fig. 3. Volatilitatea relativă n-butan--1,3-butadienă în prezență de solvent

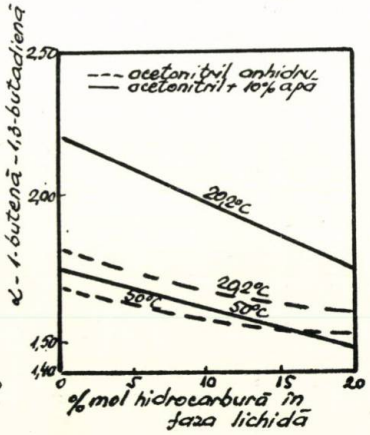


Fig. 4. Volatilitatea relativă 1-butenă-1,3-butadienă, în prezență de solvent

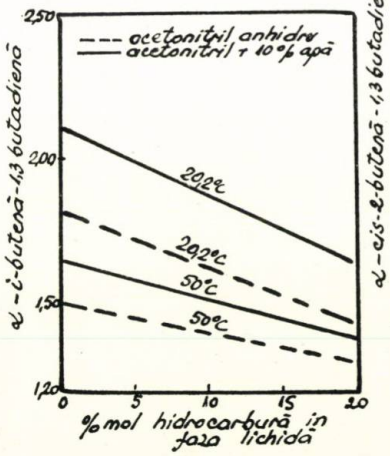


Fig. 5. Volatilitatea relativă i-butenă-1,3 butadienă în prezență de solvent

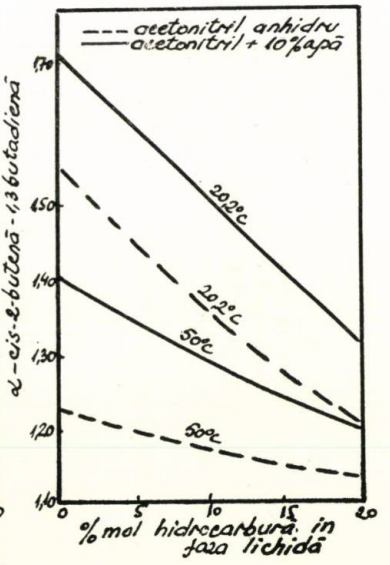


Fig. 6. Volatilitatea relativă cis-2--butenă-1,3 butadienă în prezență de solvent

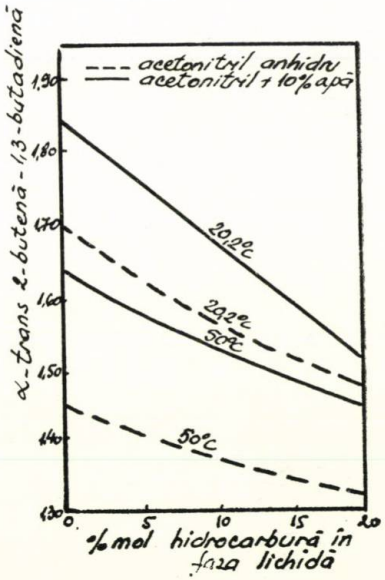


Fig. 7. Volatilitatea relativă trans-2-butenă-1,3-butadienă, în prezență de solvent

conținînd între 0 și 20% mol hidrocarbură, în faza lichidă, la diferite temperaturi. Solventul acetonitril + 10% apă a fost considerat drept component unitar.

Compoziția fazei vapori, în echilibru cu faza lichidă de concentrație cunoscută, a fost calculată cu ajutorul ecuației generale de coexistență, folosind programul „COEXIST" [6].

Datele $P-x-y$ au servit la calcularea coeficienților de activitate ai celor doi componenți (hidrocarbura și solventul) în faza lichidă, ținînd cont de neidealitatea fazei vapori, iar apoi a volatilităților relative ale hidrocarburilor C_4 față de 1,3-butadienă, în prezența acetonitrilului apos.

În figura 1 se prezintă izotermele sistemelor binare de hidrocarbură C_4—acetonitril cu 10% apă, în intervalul 0—20% mol hidrocarbură în fază lichidă. În figura 2 se prezintă volatilitatea relativă a hidrocarburilor C_4 studiate, față de 1,3-butadienă în prezența acetonitrilului cu 10% apă, la temperaturile de 20,2, 29,9, 40,2 și 50°C, iar în figurile 3—7, influența diluării acetonitrilului cu apă, asupra volatilităților relative.

Din datele prezentate rezultă că diluarea cu apă a acetonitrilului are o influență favorabilă asupra volatilităților relative a hidrocarburilor C_4, față de 1,3-butadienă.

Se constată că volatilitatea relativă a *n*-butanului față de 1,3-butadienă, în prezența solvenților studiați, manifestă o scădere mai accentuată, cu creșterea concentrației de hidrocarbură în fază lichidă, în timp ce curbele de volatilitate relativă ale celorlalte hidrocarburi C_4 față de 1,3-butadienă au o pantă mai mică.

Concluzii

În scopul aprecierii influenței diluției cu apă, asupra selectivității acetonitrilului față de separarea hidrocarburilor C_4, s-a efectuat un studiu de echilibru lichid-vapori, utilizînd metoda indirectă a „presiunii totale".

Datele experimentale obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului „COEXIST", care a furnizat volatilitățile relative ale hidrocarburilor C_4 față de 1,3-butadienă în prezența acetonitrilului anhidru și a soluției apoase cu 10% apă, la diferite temperaturi.

Volatilitățile relative prezentate comparativ sub formă de grafice pentru solvenții studiați indică influența favorabilă a apei asupra selectivității acetonitrilului, evidențiind totodată oportunitatea utilizării acetonitrilului diluat cu apă pentru separarea butadienei din fracțiunea C_4 de piroliză, prin distilare extractivă.

Bibliografie

1. Deters, W. D., Rogers, R. S. H.P.I. **42**, nr. 11 1968, p. 131
2. Klein, H., Weitz, H. M., Hydrocarbon processing, **47**, nr. 11,1968 p. 135—137.
3. *** Chim. Eng. News, **7**, III, 1966, p.54
4. Evans, H. D., Sarno, D. H., (Shell acetonitrile) R.T., nr. 21. p.57, 7-th World Pet. Congress Mexico, 2—8. IV. 1967,
5. Ljunghin, J. J., van Ness, H. V., Chem. Eng. Sci.**17**, 1962, p.531.
6. Andreescu, Gh., Antonescu, I., Lipkovics, R. și Mihăilescu, M., Rev. Chim nr. 9, 1975. p. 740.

* * *

brevet

PROCEDEU DE DRAJEFIERE PENTRU FORME FARMACEUTICE

BREVET R.S.R. NR. 59575

Este vorba despre un procedeu de drajefiere pentru forme farmaceutice, caracterizat prin faptul că, în scopul realizării unei cușe elastice pentru ultima treaptă de drajefiere, se încarcă drajeurile pe ultimul strat cu o soluție constituită din 25 părți sirop de zahăr și 1 parte amestec de gumă arabică și sorbitol 1 : 1. Procedeul are avantajul că asigură conservabilitatea și integritatea produsului finit în limite de temperatură, depășind mult pe cele prevăzute în farmacopeele curente.

Dosar nr. 69949
Data înregistrării: 02.03.1972
Data publicării: 15.12.1975

Int. cl.: A 61 I 3/06
Cl.: 30 b, 9/02

Autori:

Farm. Oltea Voicu
Farm. Eugen Bazavan
Ing. Ion Nițelea
Farm. Natalia Zaharia
Farm. Valeriu Pilea

Titular:

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — București

SOTIR BALIU
PAULA LUCA
GHEORGHE IORDACHE

Stabilitatea mecanică a aditivilor amelioratori ai viscozității uleiurilor lubrifiante. I.

D.C. 621.892.099.6

The first part of the work presents a series of theoretical aspects concerning the mechanism of degradation reactions (namely mechanic — chemical degradation) of polymers, as well as, some kinetic and thermodynamic data of the process. The influence of structural factors on degradation reaction of macromolecules is also shown.

Special consideration is given to polymer additives degradation in motor oils, as well as to the methods of estimating the mechanical stability of these compounds. In the experimental part, it is shown the apparatus and methodology for polymer additives degradation by using fuel injection equipment and the conditions to obtain a maximum degradation are established. A critical discussion of appreciation criteria of polymer additives degradation is also presented.

Uleiurilor lubrifiante moderne, atît celor pentru motoare, cît și celor pentru transmisii hidraulice, li se adaugă într-o măsură tot mai mare aditivi macromoleculari pentru ameliorarea proprietăților reologice, respectiv pentru micșorarea variației viscozității cu temperatura. În acest scop se utilizează polialchilmetacrilați, polialchilacrilați, poliolefine etc.

Este binecunoscut faptul că aceste uleiuri, în condiții de exploatare, datorită tensiunilor mari de forfecare la care sînt supuse, suferă un fenomen de degradare care se traduce printr-o scădere apreciabilă a viscozității. Acest fenomen, propriu soluțiilor macromoleculare, se datorește depolimerizării mecanice a aditivului, avînd ca rezultat o scădere a masei moleculare, respectiv a capacității sale de îngroșare. Scăderea viscozității uleiului afectează în mod negativ buna lubrifiere a pieselor motorului, iar în cazul sistemelor hidraulice poate provoca chiar scoaterea din uz a acestora. Din aceste motive, studiul stabilității mecanice a aditivilor macromoleculari și al posibilităților de ameliorare a acestei stabilități constituie în prezent principalul aspect în elaborarea unor noi tipuri de aditivi de calitate superioară.

În cadrul acestei lucrări se expune o serie de aspecte teoretice și practice legate de degradarea mecanică a aditivilor macromoleculari, metode de apreciere și posibilități de ameliorare a stabilității mecanice a acestor aditivi.

Aspecte teoretice

Reacțiile de degradare mecanochimică constituie o clasă de reacții specifice compușilor macromoleculari.

În soluție, această degradare se poate realiza prin agitare foarte intensă, curgere turbulentă la viteze mari, iradiere în ultrasunete etc.

După unii autori [1], această degradare s-ar datora diferențelor mari dintre timpii de relaxare a moleculelor de solvent comparativ cu a celor de polimer, ceea ce determină mișcări rapide ale moleculelor de solvent prin ghemurile macromoleculare relativ imobile.

Din punct de vedere energetic, procesul se caracterizează printr-un consum de energie de cîteva sute de ori mai mare decît energia necesară ruperii legăturii respective; acest fenomen este explicabil prin faptul că energia aplicată unei macromolecule se distribuie pe un număr mare de legături, ruptura avînd loc numai în punctele în care energia aplicată depășește valoarea energiei de legătură [2].

Reacțiile de degradare mecanochimică decurg printr-un mecanism radicalic, fapt demonstrat de numeroși autori prin utilizarea de agenți captori de radicali liberi, ca, de exemplu 2,2-difenilpicrilhidrazil [3, 4, 5], I_2^{237} [6] etc.

Prin aceeași tehnică s-a putut urmări și cinetica procesului, stabilindu-se că viteza de degradare este direct proporțională cu lungimea extinsă a macromoleculei și cu diametrul acesteia și invers proporțională cu energia de legătură [7] (relația 1):

$$\frac{1}{n_b} \cdot \frac{dB}{dt} \sim \frac{L \cdot d}{F^x} \qquad (1)$$

în care:

dB/dt este viteza de rupere a legăturii;
n_b — numărul de legături macromoleculare;
L — lungimea extinsă a macromoleculei;
d — diametrul macromoleculei;
F^x — energie de legătură în catena macromoleculară.

O caracteristică importantă a degradării mecanochimice și prin care aceasta se diferențiază de degradarea termică este tendința preferențială de rupere

a macromoleculei în sectorul central; teoretic s-a putut demonstra că legăturile din sectorul central al macromoleculei primesc o cantitate de energie mai mare, ceea ce determină ruperea în această zonă [8, 9]. Datorită acestui fapt, reacţia de degradare încetează sub o anumită valoare-limită a gradului de polimerizare, valoare care este în funcţie de natura macromoleculei şi de condiţiile experimentale [1, 6, 8, 11]. Cantitativ, acest aspect poate fi redat [5] prin ecuaţiile (2):

$$\frac{dBi}{dt} = k(i-1)n_i \quad \text{pentru } i > 1 \qquad \text{unde 1 este gradul-limită de polimerizare.}$$

$$\frac{dBi}{dt} = 0 \qquad \text{pentru } i < 1 \qquad (2)$$

Ca o consecinţă, pentru o anumită tensiune de forfecare, gradul de polimerizare final este independent de gradul iniţial de polimerizare [12], fapt verificat experimental şi pentru o serie de uleiuri aditivate cu aceeaşi cantitate de polimer, dar cu grad de polimerizare (P) diferit [13] (fig. 1).

Desigur, stabilitatea mecanică a unui produs macromolecular va fi influenţată nu numai de valoarea gradului de polimerizare, ci şi de distribuţia maselor moleculare, fapt remarcat de o serie de autori [14—16].

Din figura 2 se observă că, comportarea la degradare este în funcţie de poziţia relativă a gradului de polimerizare limită faţă de maximul curbei de distribuţie.

Pentru $\bar{P}_{l_1} < \bar{P}$, polimerul B, cu distribuţie largă, se degradează mai mult decît polimerul A cu distribuţie îngustă, în timp ce pentru $\bar{P}_{l_2} > \bar{P}$, situaţia se inversează (fig. 2).

Din relaţia (1), se observă că viteza de degradare creşte cu diametrul macromoleculei, respectiv cu lungimea catenelor laterale, fapt verificat şi de Foster [13] pentru o serie de poliacrilaţi şi polimetacrilaţi cu catene lungi. Lipsa datelor privind gradul de polimerizare al acestor produşi nu permite o separare a contribuţiei relative a celor două variabile asupra degradării, respectiv a gradului de polimerizare şi a lungimii catenelor alchil laterale.

În afara factorilor structurali discutaţi reacţiile de degradare sînt influenţate şi de condiţiile experimentale, şi anume, de tensiunea de forfecare, temperatura de lucru şi natura solventului.

Viteza de degradare creşte cu mărirea tensiunii de forfecare, concomitent cu scăderea gradului de polimerizare al polimerului degradat [2].

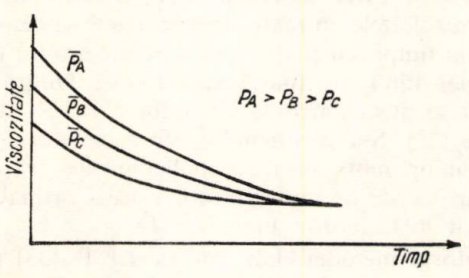


Fig. 1. Degradarea prin forfecare a unor soluţii cu concentraţie egală de polimer.

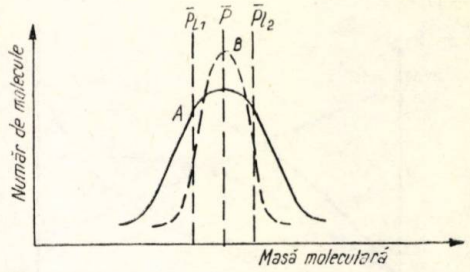


Fig. 2. Efectul distribuţiei masei moleculare asupra degradării polimerilor prin forfecare.

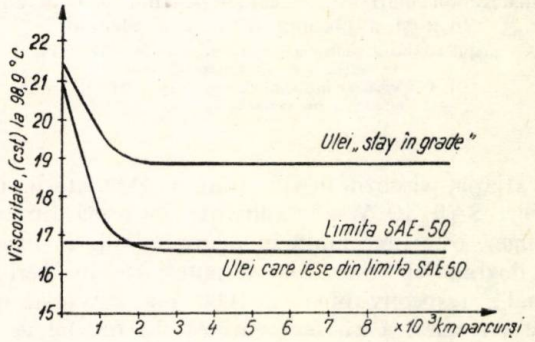


Fig. 3. Variaţia viscozităţii unor uleiuri multigrade în timpul exploatării.

Procesul de degradare are un coeficient de temperatură negativ, probabil datorită scăderii viscozităţii cu creşterea temperaturii, ceea ce, la gradienţi de viteză constanţi, duce la o scădere a tensiunii de forfecare.

În ceea ce priveşte efectul solventului, există păreri foarte controversate: astfel, în timpul ce unii autori afirmă că efectul solventului este neglijabil [17], majoritatea autorilor remarcă un efect mai mult sau mai puţin important al solventului asupra degradării mecanice [6, 18, 19]. În acest sens, se pune problema în ce măsură este concludentă compararea stabilităţii mecanice a unor polimeri din diverse clase în acelaşi solvent, în care gradul de extensie al acestor macromolecule este diferit.

Consideraţii privind degradarea aditivilor macromoleculari în condiţii de exploatare

În timpul exploatării, uleiul de motor este supus unor gradienţi de viteză care variază de la 5×10^5 s^{-1}, pentru lagăre de palier, pînă la 2×10^6 s^{-1}, pentru pereţii cilindrului şi cuzineţii de bielă [36]. Datorită acestor gradienţi de viteză foarte mari, aditivii macromoleculari conţinuţi în ulei suferă un proces de degradare mecanică, care se traduce printr-o pierdere ireversibilă de viscozitate. Această scădere poate atinge valori de 50—70% din efectul iniţial de îngroşare datorat polimerului.

De remarcat, că variaţia viscozităţii uleiului într-un motor este o consecinţă a unei serii de procese cu efecte contrarii, şi anume: scăderea viscozităţii datorită forfecării şi diluării cu combustibil şi creşterea viscozităţii prin oxidare şi prin acumulare de depuneri (sludge), ceea ce face ca de multe ori aceste variaţii să fie greu de interpretat.

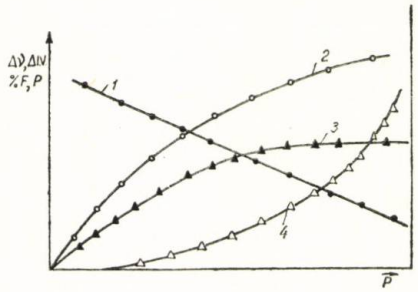


Fig. 4. Influenţa gradului de polimerizare a aditivilor macromoleculari asupra caracteristicilor uleiului aditivat şi a preţului de cost al uleiului:
1 — preţul aditivării pentru a obţine acelaşi Δv, ΔI V(P); *2* — variaţia de viscozitate (Δv);
3 — variaţia indicelui de viscozitate (ΔI.V);
4 — pierderea procentuală de viscozitate (%F).

Variaţia viscozităţii în timpul exploatării unor uleiuri SAE 10 W-50, aditivate cu două tipuri de polimer, este prezentată în figura 3 [20]. Se observă că degradarea este foarte puternică în perioada iniţială, respectiv pînă la 1000 km parcurşi, după care viscozitatea nu mai variază. În funcţie de stabilitatea mecanică a aditivului macromolecular, uleiul poate să rămînă în clasa S.A.E. iniţială, sau poate să iasă din limitele viscozimetrice ale clasei. Această comportare nesatisfăcătoare în exploatare a uleiurilor aditivate cu polimer a dus la introducerea unei norme de calitate „stay in grade", conform căreia uleiul uzat trebuie să rămînă în clasa S.A.E. iniţială [21]. Pentru respectarea acestei condiţii este necesară utilizarea unor aditivi cu stabilitate mecanică mare, respectiv a unor polimeri cu grad de polimerizare mult redus. Evident aceasta duce la o creştere sensibilă a cantităţii de polimer în ulei, necesară pentru realizarea aceleiaşi viscozităţi iniţiale, deci şi la o creştere a preţului de cost a uleiului aditivat (fig. 4).

Conform acestui grafic, se impune alegerea unor soluţii optime din punct de vedere calitativ şi economic. Dată fiind ponderea foarte mare a aditivilor macromoleculari în structura preţului de cost al unui ulei aditivat, în prezent, se preferă să se realizeze o gamă largă de aditivi (din punctul de vedere al gradului de polimerizare $\overline{P}$), utilizarea unui anumit tip fiind în funcţie de cerinţele de calitate impuse lubrifiantului şi de considerentele economice.

Simultan, aceasta a generat apariţia unor noi clase de polimeri cu stabilitate mecanică mărită, în special de tipul poliolefinelor şi poliesterilor [21]. De remarcat faptul că, în condiţii reale de funcţionare, uleiul este supus şi unor degradări termice şi oxidative, care afectează atît uleiul de bază, cît şi aditivul macromolecular. Desigur, este foarte dificil de separat aceste efecte pentru a se aprecia ponderea relativă a fiecărei degradări în efectul global. Deşi, în mod formal, se admite că degradarea polimerului este pur mecanică, este cert că apar şi celelalte efecte. Semnificativ pentru aceasta este şi faptul că, odată cu creşterea conţinutului de polimer în ulei, apare o scădere a notei de detergenţă [20], ceea ce constituie un impediment serios în generalizarea uleiurilor supermultigrade.

Metode şi criterii de apreciere a stabilităţii mecanice a aditivilor macromoleculari

Importanţa stabilităţii mecanice a aditivilor macromoleculari a generat un număr foarte mare de studii, în vederea punerii la punct a unor metode de laborator pentru aprecierea acestui parametru. Totodată, s-a urmărit modul de corelare a rezultatelor de laborator cu cele obţinute în exploatare, în vederea alegerii unei metode care să dea o corelare optimă.

Una dintre metodele cele mai răspîndite utilizate în acest scop o constituie degradarea prin iradiere sonică, metodă standardizată, dealtfel, pentru aprecierea uleiurilor multigrade prin A.S.T.M. [22]. Deşi prezintă o serie de avantaje (timp scurt, volum foarte mic de probă), metoda a fost criticată de numeroşi autori pentru lipsa de corelare cu rezultatele din exploatare, în special atunci cînd se compară polimeri cu diferite structuri chimice [13].

Alături de acest test, s-a propus un mare număr de alte metode, fiecare susţinînd o corelare bună cu datele de exploatare reală. Dintre acestea se menţionează:

— metode bazate pe o agitare intensă a soluţiei de ulei [23, 24];

— metode bazate pe forfecare între două suprafeţe în mişcare, ca, de exemplu, cilindri coaxiali, discuri rotative [18];

— metode bazate pe curgere turbulentă la viteze foarte mari. Pe această cale s-au propus aparate bazate fie pe recirculare cu pompe de presiune mare şi destindere prin ventile care servesc ca element de forfecare [25, 26 şi 13], fie recirculare cu pompe de injecţie şi destindere prin injectoare Diesel [27, 28, 29].

Dintre acestea, aparatele bazate pe injectoarele Diesel par a fi cel mai mult întrebuinţate (cel puţin în Europa) şi stau, dealtfel, la baza unui standard al Republicii Federale Germania (Norma DIN 51382) care tinde să fie acceptat ca metodă oficială de apreciere a stabilităţii mecanice a uleiurilor multigrade în Europa [30]. Această metodă permite realizarea unor gradienţi de viteză de circa 10^7 s^{-1}, similari şi chiar superiori celor ce se realizează în motoare. În foarte multe cazuri s-a constatat că această metodă dă rezultate concordante cu rezultatele din exploatare [28, 29], cu toate că există şi păreri contrarii, în special pentru cazul maşinilor echipate cu cutii de viteză automate [33].

Alături de aceste teste pe aparate de laborator a fost propusă şi o serie de metode de apreciere a stabilităţii mecanice pe motoare de laborator.

Pentru a evita oxidarea uleiului, care ar putea erona rezultatele, în toate aceste metode se recomandă lucrul la timpi scurţi 10—40 ore, temperatura uleiului în carter fiind menţinută sub 100°C. Dintre aceste metode se citează metoda pe motor C.R.L.—Labecco, 40 ore [32]. S-a recomandat, de asemenea, şi utilizarea unor motoare reale policilindrice, exploatate la banc, ca, de exemplu: motor Ford Cortina, motor Peugeot 404, motor Fiat 600 D.

Conform metodei elaborate de I.F.P. [33] pe motorul Peugeot 404, uleiul este stripat de carburant prin purjare ca azot, lipsa carburantului fiind controlată prin cromatografie gaz — lichid. De aseme-

nea, se urmăreşte oxidarea uleiului prin controlul spectrului în infraroşu al benzii de carbonil. Recent, în cadrul unui program A.S.T.M. [34], s-a efectuat un studiu amplu de corelare a rezultatelor obţinute cu majoritatea metodelor citate cu testele de motoare funcţionînd în condiţii reale. Dintre metodele de laborator, cea mai bună corelare o prezintă metoda bazată pe injector Diesel, iar dintre metodele pe motor, cea care utilizează motor C.R.L. Labecco. Ambele metode dau, însă o corelare nesatisfăcătoare pentru unele tipuri de polimeri, în special poliesteri şi poliacrilaţi. Această lipsă sistematică de corelare s-ar putea datora faptului că, în condiţii de exploatare reală, degradarea nu este pur mecanică, ea putînd fi însoţită în mare măsură şi de degradări termice şi oxidative. De remarcat că valorile degradării în condiţii de laborator sînt, în general, superioare valorilor ce se obţin în condiţii reale.

Aprecierea nivelului de degradare a uleiurilor multigrade, atît în cazul aparatelor de laborator, cît şi în cel al testelor pe motoare, se face în principal prin două metode:

— scăderea procentuală a viscozităţii după forfecare:

$$F = \frac{\nu_{in} - \nu_{fin}}{\nu_{in}} \cdot 100 \qquad (3)$$

— contribuţia polimerului la pierderea de viscozitate prin forfecare [28]:

$$A = \frac{\nu_{in} - \nu_{fin}}{\nu_{in} - \nu_0} \cdot 100 \qquad (4)$$

S-au mai recomandat, de asemenea, următoarele criterii:

— pierderea de viscozitate pe unitatea de concentraţie de polimer (forfecare redusă) [15]:

$$E = \frac{\nu_{in} - \nu_{fin}}{C} \qquad (5)$$

— modificarea pantei A.S.T.M. a uleiului după forfecare [35].

În relaţiile (3), (4), (5), semnificaţia notaţiilor este:

— ν_{in} este viscozitate iniţială, cSt;
— ν_{fin} — viscozitate finală, cSt;
— ν_0 — viscozitatea uleiului de bază, cSt;
— C — concentraţia de polimer în ulei, %gr.

Evaluarea forfecării după prima metodă prezintă importanţă mai mult pentru consumatorul de ulei, constituind o indicaţie asupra variaţiei viscozităţii uleiului în timpul exploatării. Această valoare variază însă în funcţie de cantitatea de polimer existentă în ulei, respectiv, de valoarea viscozităţii iniţiale.

Pentru o apreciere mai corectă a stabilităţii mecanice a unui anumit polimer, în prezent, se utilizează tot mai mult cea de-a doua mărime (A), care prezintă avantajul că este independentă de concentraţia de polimer în ulei, putînd fi considerată o caracteristică a polimerului. Cunoaşterea acestei valori permite, totodată, determinarea prin calcul a valorii viscozităţii finale a uleiului.

Folosind relaţia (4), se poate uşor arăta că pentru a se obţine uleiuri care să corespundă condiţiei „stay in grade" trebuie să se utilizeze polimeri avînd un factor „A" de maximum 30%. Această valoare

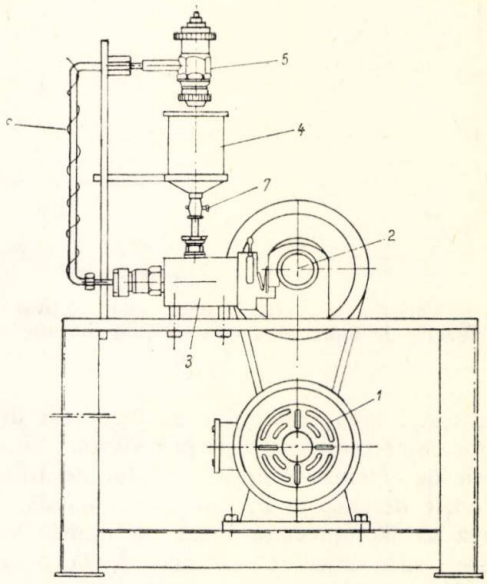


Fig. 5. Aparat pentru determinarea stabilităţii la forfecare a uleiurilor.

1 — motor electric; *2* — mecanism de antrenare cu excentric cu rulmenţi serie 303; *3* — pompă de injecţie tip KD 35; *4* — rezervor de ulei cu capac cu un orificiu; *5* — injector tip KD; *6* — rezistenţă de încălzire; *7* — robinet cu trei căi.

s-a obţinut considerînd viscozitatea iniţială a uleiului la limita superioară a clasei S.A.E., iar viscozitatea finală la limita inferioară a aceleiaşi clase.

Partea experimentală

În cadrul părţii experimentale, s-a efectuat un studiu preliminar pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru şi a criteriilor de apreciere a stabilităţii mecanice a soluţiilor de aditivi macromoleculari în ulei. Dintre metodele descrise în literatură pentru studiul acestei degradări, s-a ales metoda bazată pe injector Diesel [27], întrucît această metodă dă, în general, corelări bune cu testele de motor [29] şi este, dealtfel, pe cale de a fi adoptată în specificaţiile de calitate a uleiurilor europene.

Gradientul de viteză realizat într-un astfel de injector este de circa 10^7 s^{-1}. Aparatul prezentat în figura 5 se compune din: pompă de injecţie tip KD—35, cu debit de 100 ml/min, corespunzător unei turaţii de 250 t/min.; motor electric de antrenare a pompei de 1 CP şi 1 400 rot/min.; mecanism de antrenare a pompei cu excentric; injector Diesel reglat la 170 atm.; rezervor termostatat pentru dezaerarea probei. Cantitatea de probă utilizată este de 120 ml.

Proba de ulei din rezervorul termostatat este recirculată cu ajutorul pompei prin injector, timp de 10—100 min urmărindu-se variaţia viscozităţii în timp.

Determinările experimentale au fost efectuate utilizînd uleiuri cu viscozităţi de 2—8°E/50°C, aditivate cu un polimer comercial de tip polialchilmetacrilic. Degradarea s-a apreciat pe baza variaţiei viscozităţii la 37,8 şi 98,9°C, respectiv a indicelui de viscozitate (I.V.).

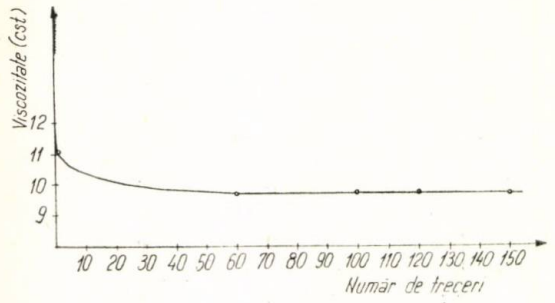


Fig. 6. Variaţia viscozităţii unui ulei aditivat în funcţie de numărul de treceri prin injector.

Pentru stabilirea condiţiilor de lucru s-a urmărit influenţa numărului de treceri prin injector şi a temperaturii de operare asupra gradului de forfecare.

Metodele descrise în literatură recomandă ca degradarea să fie apreciată după un număr variabil de treceri prin injector, mergînd de la o singură trecere [28] pînă la peste 200 de treceri, respectiv pînă la atingerea unei valori constante a viscozităţii. În figura 6 se prezintă variaţia viscozităţii unui ulei aditivat în funcţie de numărul de treceri prin injector.

Pentru stabilirea efectului temperaturii asupra degradării, s-au efectuat determinări la temperaturi cuprinse între 30 şi 70°C. Se constată că odată cu creşterea temperaturii, gradul de forfecare scade; acest fenomen s-ar putea datora scăderii viscozităţii uleiului, ducînd implicit la o scădere a tensiunii de forfecare la gradient constant. De notat, însă, că la temperaturi mai ridicate, uleiul devine solvent mai bun pentru polimeri de acest tip, astfel că micşorarea gradului de forfecare s-ar putea datora şi unui efect de solvent [18].

În consecinţă, pentru a se obţine un efect maxim de forfecare, s-au ales următoarele condiţii de lucru: temperatură de 30°C şi 60 de treceri.

Aşa cum s-a arătat, gradul de forfecare poate fi apreciat fie ca o variaţie procentuală a viscozităţii (relaţia 3) fie după unii parametri apreciaţi ca independenţi de concentraţia de polimer în ulei [28].

În cadrul acestei lucrări, s-a urmărit în ce măsură aceşti parametri pot fi utilizaţi pentru compararea degradării unui polimer în uleiuri parafinoase cu viscozităţi cuprinse între 3 şi 8°E/50°C; aceste uleiuri sînt, dealtfel, utilizate în mod curent ca baze pentru formulare de uleiuri multigrade. Concentraţia de polimer în ulei a fost variată între 2 şi 9% gr. Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 1.

Din datele prezentate se constată următoarele:

Prin forfecare, viscozitatea uleiului aditivat scade cu 6 pînă la 30%. Această valoare depinde foarte mult de concentraţia de polimer în ulei. Se remarcă, de asemenea, că scăderea de viscozitate este mai puternică la 98,9 decît la 37,8°C. Valoarea factorului F nu este în funcţie de viscozitatea iniţială a uleiului supus forfecării, ci de concentraţia de polimer în ulei. Se observă că uleiurile aditivate, cu aceeaşi viscozitate iniţială, dau valori ale parametrului F proporţionale cu concentraţia de polimer în ulei. La aceeaşi concentraţie de polimer în ulei, valoarea factorului F este relativ constantă, indiferent de viscozitatea uleiului de bază. Aşadar, pentru obţinerea unor uleiuri multigrade cu o stabilitate mecanică cît mai bună, este indicată folosirea unor uleiuri de bază cu indici de viscozitate cît mai mari, necesitînd cantităţi minime de polimer.

În consecinţă, utilizarea factorului F ca o mărime a degradării mecanice este utilă pentru a se aprecia stabilitatea mecanică a unui ulei dat, dar nu constituie o valoare caracteristică pentru polimerul existent în ulei. Este indicat ca aprecierea forfecării prin această metodă să se facă pe baza valorilor de viscozitate la 98,9°C, întrucît variaţiile viscozităţii la această temperatură sînt mai mari şi ele indică, totodată, dacă uleiul rămîne în clasa S.A.E. iniţială.

Concomitent cu scăderea viscozităţii se observă şi o scădere a indicelui de viscozitate, scădere care nu poate fi corelată, însă, nici cu caracteristicile uleiului de bază şi nici cu concentraţia de polimer; din această cauză, variaţia I.V. nu poate fi folosită ca o măsură a degradării.

S-a calculat, de asemenea, pentru aprecierea degradării şi factorul E — forfecarea redusă (forfecarea

Tabelul 1

Nr. crt.	Ulei de bază	C, % gr	Caracteristicile uleiului aditivat înainte de forfecare v37,8 (cSt)	înainte de forfecare v98,9 (cSt)	înainte de forfecare I.V.	după forfecare v37,8 (cSt)	după forfecare v98,9 (cSt)	după forfecare I.V.	% F 98,9 °C	% F 37,8 °C	% A 98,9 °C	% A 37,8 °C	E 98,9 °C	E 37,8 °C	Obs.
1	A	0	34,92	5,36	93,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	A	2	45,83	6,84	113,7	40,66	6,15	108	10	9,2	47	47,5	0,33	2,58	(η) = 0,112
3	A	4	52,62	8,53	132	44,76	6,99	122	18	15	48,5	47,5	0,38	1,96	
4	A	9,3	81,25	13,88	144	59,17	9,81	139	29,3	27	47,7	47,3	0,44	2,37	
5	B	0	62,56	7,72	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	B	2	74,2	9,63	116	68,38	8,65	107	10,1	7,5	51,3	50	0,49	2,91	(η) = 0,085
7	B	4	86,81	11,77	125,8	74,69	9,6	114	18,5	14	53	50	0,54	3,03	
8	B	6	105,27	14,2	129,5	82,16	10,82	120,8	23,8	21,9	52,1	53	0,56	3,85	
9	B	8	120	16,86	134	90,26	11,91	124	29	24	53	51,7	0,62	3,71	
10	C	0	115,2	11,2	91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	C	2,5	136,2	14,2	108,9	124,02	12,42	100	12,5	10,3	59	58	0,71	4,8	(η) = 0,067
12	C	4	157,18	16,74	121,6	132,6	13,54	104	19,1	15	58	58	0,8	6,12	

pentru 1% polimer). Se observă că şi acest factor depinde atît de concentraţia de polimer, cît şi de viscozitatea uleiului de bază şi, deci, nu poate fi utilizat ca un factor de caracterizare a polimerului.

Pe baza datelor prezentate s-a calculat şi factorul *A*, care reprezintă contribuţia polimerului la pierderea de viscozitate prin forfecare. Se observă că, în limita erorilor experimentale, pentru un anumit ulei de bază, factorul *A* este independent de concentraţia de polimer şi poate constitui, deci, un parametru de caracterizare a polimerului. Totuşi, acest factor este uşor dependent de viscozitatea uleiului de bază, crescînd odată cu aceasta. Faptul că la soluţii de egală viscozitate, în uleiuri diferite, se obţin factori *A* deosebiţi, cu toate că soluţiile sînt supuse acelorași gradienţi de viteză, ar putea fi eventual explicat printr-un efect de solvent. Pentru a elucida acest aspect, în tabelul 1 s-au calculat pentru polimerul respectiv viscozităţile intrinseci ale acestuia în cele trei uleiuri studiate. Se observă că odată cu creşterea viscozităţii uleiului, viscozitatea intrinsecă a polimerului scade, deci uleiul devine solvent mai „prost". Aşadar, creşterea contribuţiei (%A) în uleiuri vîscoase ar putea fi explicată ca un efect de solvent, respectiv ca o creştere a degradării odată cu înrăutăţirea proprietăţilor de solvent ale uleiului. Asupra acestui aspect se va reveni într-o comunicare ulterioară.

Bibliografie

1. Gooberman, G., J. Polymer Sci, **42**, 1960, p. 25
2. Bestul, A. B. J. Chem. Phys, **32**, 1960, p. 350
3. Watson, W. F. J. Polymer Sci, **19**, 1956, p.1.
4. Chandra, S., Roy—Chowdhury, P., Biswas, A. B. J. Appl Polymer Sci **10**, 1966, p. 1089.
5. Allen, P. E. M. Burnett, G. M., Hastings, G. V., Melville, H. W., Ovena, D. W. J. Polymer Sci. **33**, 1958, p. 213.
6. Johnson, W. R. Price, C. C. J. Polymer Sci., **45**, 1960, p. 217.
7. Thomas, J. R. J. Phys. Chem., **63**, 1959, p. 1725,
8. Frenkel, J. Acta Physicochim, U.R.S.S., **14**, 1944, p. 51.
9. Bueche F. J. Appl Polymer Sci., **4**, 1960, p. 101.
10. Schmid, G. Z. Physik. Chem., A **186**, 1939, p. 113.
11. Grassie, N. Chemistry of High Polymers Degradation Processes, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
12. Ywase, S, Kobunshi Kagaku, **27**, 1970, p. 587.
13. Foster, T. D. Mueller, E. R. A.S.T.M. Special Technical Publication, nr. 382, 1964, p. 14.
14. Sirtori, S. V —th World Petroleum Congress, Section V, 1959, p. 319.
15. Selby, T, W. ASTM Special Technical Publication, nr. 382, 1964. p. 59.
16. Lindhe, C. J. Chromatography Sci., **9**, 1971, p. 420
17. Ram, A., Tamir, A. J. Appl. Polymer Sci. **8**, 1964, p. 2751
18. Rodriguez, F., Winding, C. Ind. Eng. Chemistry, **51**, 1959, p. 1281
19. Harrington, R.E., Zimm, B. H. J. Phys. Chemistry, **69**, 1965, p. 161.
20. Hammond, R. D. ESSO — Symposium, Milano, mai, 1973.
21. Crail, I. R. H., Hattersley, P. J., SAE Paper 710840, 1971
22. *** ASTM D 2603 — 67 T, part 19, 1969.
23. Batique, G, Revue I.F.P., nr. 2, 1970.
24. Le Pera, M. E. Ind. Eng. Chemistry, Prod. Res. Develop. **9**, 1970 p. 525.—
25. Pearce, A. F. S.A.E. Paper, 680.438, 1968
26. Stambaugh, S.A.E. Paper, 680.438, 1968
27. Wood, L. G. Brit. J. Appl. Phys., **1**, 1950, p. 202
28. Crail, I.R.H. Neville, A. L. J. Inst. Petroleum, **55**, 1969, p. 100.
29. Del Ros. S., Polinelli, E., Giusti G., Erd Kohle, **26**, 1973, p. 204.
30. *** Orojil — Reunion Technique, 4 iulie, 1974, Ploieşti
31. Marsden, K., Rossi, F., Stockhill, E. C., ESSO — Symposium, Milano, mai 1973.
32. Messina, N. V., Radtke, H. H., SAE Paper 700 053, 1970
33. Denis, J, Levrague, J. C., Parc, G. Revue I.F.P., **24**, 1969, p. 1225.
34. Smith, M. F., Stewart, R. M., Stringer, H. M. SAE Paper, 720.946, 1972.
35. Lemar, R. L. Ind. Eng. Chemistry. Prod. Res. Develop., **6**, 1967, p. 19.
36. Schilling, A., Les huiles pour moteurs et graissage des moteurs, Ed. Technique, **1**, Paris, 1962, p. 72.

* * *

brevet

COPOLIMERI ACRILICI FILABILI CU AFINITATE PENTRU COLORANŢI BAZICI ŞI PROCEDEU DE PREPARARE A LOR

BREVET R.S.R. NR. 59601

Invenţia se referă la copolimeri acrilici, filabili, cu afinitate pentru coloranţi bazici şi la un procedeu de fabricare a acestor copolimeri.

Copolimerii acrilici obţinuţi conform invenţiei conţin, alături de acrilonitril, comonomeri: 1—10% N-vinilcaprolactamă şi 0,5—5% monomer cu grupe carboxilice (acid itaconic, acid acrilic, acid metacrilic, acid maleic sau acid fumaric).

Copolimerizarea amestecului de acrilonitril, N-vinilcaprolactamă şi monomeri cu grupe carboxilice se realizează în soluţie apoasă, la o temperatură de circa 55°C, sub atmosferă de azot.

Avantajele invenţiei constau în faptul că se obţin copolimeri filabili cu mare afinitate pentru coloranţii bazici; se utilizează drept comonomer N-vinilcaprolactamă, obţinută uşor din ε-caprolactamă şi acetilenă.

Dosar nr 70120 Int. Cl.: C 08 F 19/00
Data înregistrării: 15.03.1972 Cl.: 39 c, 27/01
Data publicării: 01.12.1975

Autori:
Ing. Sorin Dan Vasilescu
Ing. Bogdan Mărculescu
Ing. Constantin Boghină
Ing. Nicolae Ciobanu
Ing. Iulia Amălinei
Victor Kucinschi
Ing. Carmen Iacob

Titular:
Combinatul de fibre sintetice Săvineşti.

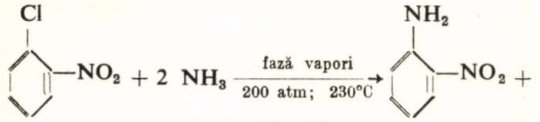
DUMITRU I. MARCHIDAN
MIHAI CIOPEC
ALEXANDRU BÎRHALĂ

Caracterizarea termodinamică a unor reacţii de importanţă tehnologică cu ajutorul calorimetriei de cădere

D.C. 536.62

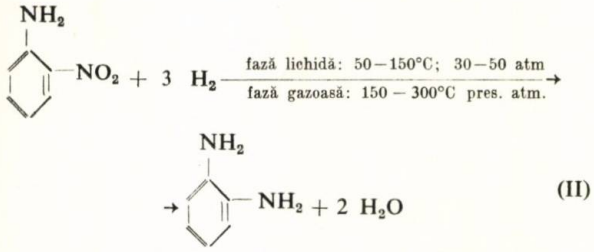
A method is advanced which makes use of heat content data measured by drop calorimetry technique in calculations of thermodynamic quantities pertaining to the reaction of synthesis of o-nitroaniline by amonolysis of o-nitrochlorbenzene and to the hydrogenation reaction of o-nitroaniline to o-phenylenediamine. The main thermodynamic functions of each reactant have been obtained from data by means of adequate mathematical procedures. The estimation of enthalpy of combustion of reactants by Handrick method has allowed the calculation of enthalpies of formation which in their turn have made possible the calculation of enthalpies of reaction of both amonolysis and hydrogenation. These data have facilitated the calculation of free enthalpies and equilibrium constants as well as their temperature dependence. The method has been verified by comparing the enthalpies of reaction so estimated with those calculated from data of enthalpy of combustion of reactants.

Elaborarea noilor tehnologii de obţinere a unor produşi de bază pentru industria coloranţilor, a insecticidelor, precum şi a altor substanţe organice de bază implică studiul termodinamic al reacţiilor ce condiţionează întregul proces de sinteză. Din grupul acestor reacţii face parte şi reacţia de preparare a *o*-nitroanilinei prin amonoliza *o*-nitroclorbenzenului:



(I)

care poate fi urmată de reacţia de preparare a *o*-fenilendiaminei:



(II)

produs organic de bază pentru procesele de sinteză.

Pentru caracterizarea termodinamică a reacţiilor (I) şi (II), primul stadiu a constat în efectuarea unor măsurători termice asupra celor trei substanţe organice implicate, pentru care nu există date în literatura de specialitate.

1. Obţinerea datelor termice pentru sisteme nereactante folosind tehnica calorimetriei de cădere

În tabelele internaţionale uzuale [1] se iau în considerare, ca proprietăţi termodinamice fundamentale ale unei substanţe, creşterea entalpiei* $\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ K)\}$, capacitatea calorică C_p^0, entropia $S^0(T)$, entalpia de formare $\Delta_f H^0(T)$, entalpia liberă de formare $\Delta_f G^0(T)$ şi se dă variaţia lor cu temperatura. Primele trei mărimi se referă la substanţa în stare nereactantă şi permit calcularea ultimelor două mărimi, atunci cînd se cunosc entalpia-standard de formare $\Delta_f H^0(298{,}15\ K)$ şi entropia-standard de formare $\Delta_f S^0(298{,}15\ K)$.

Pentru evaluarea proprietăţilor termodinamice ale substanţelor în stare nereactantă s-a folosit un calorimetru de cădere de construcţie proprie.

Descrierea instalaţiei calorimetrice şi a modului de lucru

Principalele componente ale instalaţiei calorimetrice sînt reprezentate de calorimetrul de tip bloc, cu incintă izotermă, şi cuptorul vertical, piese independente din punct de vedere mecanic, dar legate funcţional în timpul efectuării experienţelor, prin proba supusă determinărilor; proba închisă într-un container adecvat este încălzită în cuptorul vertical la o temperatură T pînă cînd se realizează echilibrul termic probă-cuptor, după care este „aruncată" prin cădere liberă în blocul calorimetric aflat în echilibru termic cu incinta sa izotermă menţinută la temperatura constantă de 298,15 K. Schema de principiu a unei secţiuni prin întregul ansamblu mecanic este prezentată în figura 1 [5].

Realizarea determinărilor calorimetrice cu acest aparat constă în urmărirea evoluţiei în timp a tem-

* Nomenclatura şi unităţile de măsură folosite în cadrul acestei lucrări sînt conforme recomandărilor Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) [2], Sistemului internaţional de unităţi de măsură [3] şi Scalei internaţionale practice de temperatură 1968 [4].

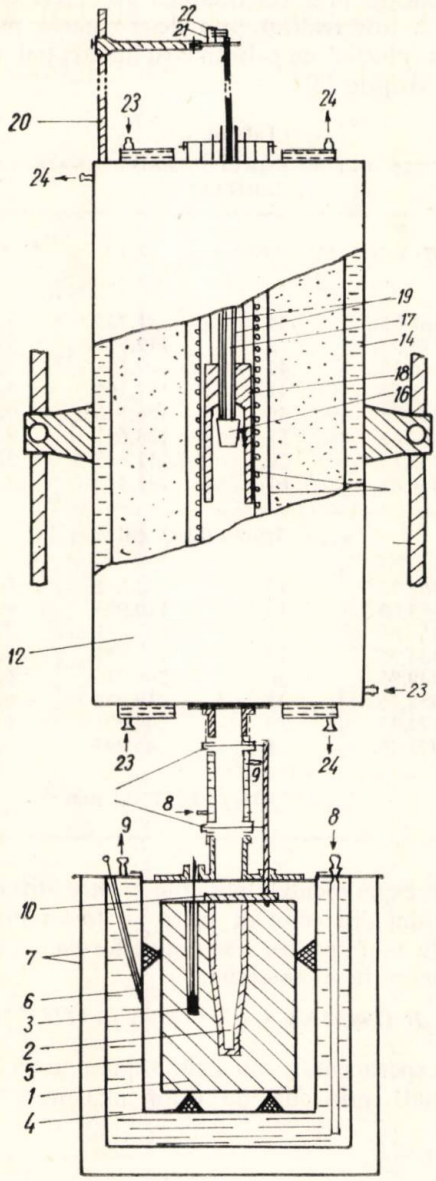


Fig. 1. Secţiune prin ansamblul mecanic al calorimetrului de cădere:

1 — blocul calorimetric din cupru; *2* — orificiul de primire a probei; *3*, *6* — termistori; *4* — suporţi din teflon; *5* — incinta calorimetrului; *7* — vasul de termostatare; *8*, *9* — intrarea şi ieşirea apei de termostatare; *10* — capacul orificiului de primire a probei; *11* — racord calorimetru-cuptor; *12* — cuptor vertical; *13* — tub ceramic; *14* — mantaua cuptorului prevăzută cu răcire; *15* — dispozitiv de deplasare pe verticală a cuptorului; *16* — container din platină; *17* — tija de susţinere a probei; *18* — bloc metalic; *19* — termocupluri de măsură, control şi reglare a temperaturii probei; *20* — dispozitiv ce permite poziţionarea probei în cuptor; *21*, *22* — prize pentru conexiuni electrice; *23*, *24* — intrarea şi ieşirea apei de răcire a cuptorului.

peraturii blocului calorimetric după primirea probei încălzite la temperatura T. Pentru a se măsura cu precizie creşterea temperaturii blocului faţă de temperatura sa iniţială, identică cu cea a incintei izoterme, termistorii *3* şi *6* din figura 1 sînt conectaţi în opoziţie la circuitul din figura 2, care va înregistra în timp diferenţa semnalelor debitate de cei doi traductori. Folosind un înregistrator electronic compensator automat, cu scale interschimbabile de 10 pînă la 400 mV, se pot măsura efecte termice cuprinse între 1.10^2 şi $1{,}6.10^4$ cal.

Forma curbelor obţinute este prezentată în figura 3, care pune în evidenţă apariţia celor trei perioade caracteristice unei determinări calorimetrice: perioada iniţială, în care, blocul fiind în echilibru cu incinta izotermă, semnalul debitat va rămîne practic constant, constituind linia de zero; perioada principală, corespunzătoare căderii probei în bloc şi schimbului caloric probă—bloc pînă la egalizarea temperaturilor; perioada finală, corespunzătoare schimbului caloric bloc—incintă.

Pentru a converti deviaţia Δh măsurată pe diagramă în entalpie se impune folosirea relaţiei de calcul:

$$\{H^0(T) - H^0\ (298{,}15\ \ \mathrm{K})\} = \frac{M}{m}\,(\Delta h_1 - \Delta h_2)k_s \ \ \mathrm{cal\ mol^{-1}} \qquad (1)$$

în care:

Δh_1 reprezintă deviaţia obţinută pentru containerul conţinînd proba;

Δh_2 — deviaţia pentru containerul fără probă;

k_s — constanta de calibrare a calorimetrului exprimată, cal mm^{-1} pentru o anumită scală s folosită la înregistrare;

M — masa moleculară a substanţei introdusă în container;

m — greutatea sa, g.

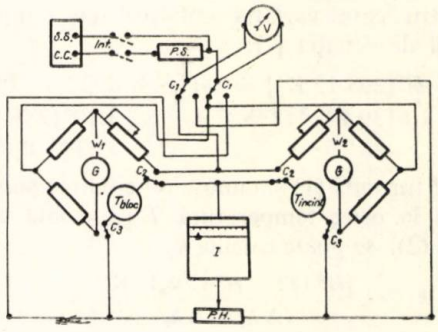


Fig. 2. Schema de montaj al traductorilor de temperatură:

SS CC — sursă stabilizată de curent continuu; *Int* — întrerupător; *PS* — potenţiometru spiralat; *V* — voltmetru de precizie; W_1, W_2 — punţi Wheatstone de precizie în care sînt montaţi termistorii ce măsoară temperatura blocului (*I*), respectiv, temperatura incintei (*II*); *G* — galvanometru; *I* — înregistrator; *PH* — potenţiometru de tip helipot; *C1—C3* — comutator cu şase poziţii; *Int*, *PS*, *C1—C3*, PH sînt montate într-un bloc comun ce constituie dispozitivul de distribuţie şi reglare a circuitului prezentat.

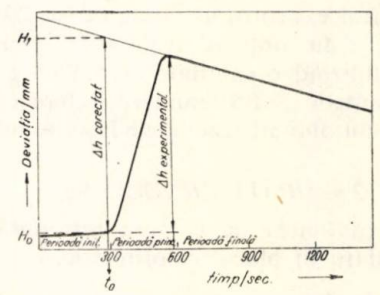


Fig. 3. Forma curbei obţinute la înregistrator în experienţele calorimetrice folosind calorimetrul de cădere.

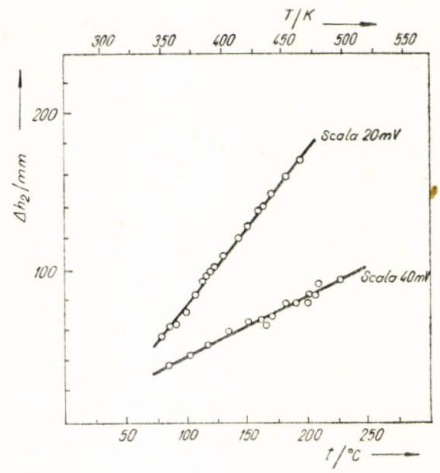


Fig. 4. Deviaţiile obţinute pentru containerul din oţel V2A.

Calibrarea calorimetrului

Factorul de calibrare k_s reprezintă cantitatea de căldură ce trebuie introdusă în blocul calorimetric pentru a se obţine o deviaţie de o unitate pe diagrama înregistratorului. Luînd ca unitate de deviaţie milimetrul, k_s se va exprima în cal mm^{-1}.

Pentru a introduce diferite cantităţi de căldură în blocul calorimetric, s-a folosit safir sintetic (αAl_2O_3), substanţă-standard etalon în calorimetrie [6], pentru care variaţia entalpiei cu temperatura este dată de ecuaţia [7]:

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \mathrm{K})\} = -11554{,}3092 + 27{,}6001\,(T/\mathrm{K}) + 1{,}6139.10^{-3}\,(T/\mathrm{K})^2 + 9{,}6583.10^5\,(T/\mathrm{K})^{-1} \quad (2)$$

cal mol^{-1}

Folosind formula (1) şi cunoscînd entalpia substanţei-standard la orice temperatură T [calculată conform formulei (2)], se poate calcula k_s :

$$k_s = \frac{\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \mathrm{K})\}}{(\Delta h_1 - \Delta h_2)}\, n \qquad (3)$$

în care $n = m/M$ reprezintă numărul de moli de substanţă-standard folosită.

Pentru determinarea mărimii Δh_2 din relaţiile (1) şi (3), reprezentînd corecţia datorită containerului, s-au efectuat determinări cu containerul gol, construit din oţel V2A, special pentru efectuarea acestor determinări.

Folosind scalele de 20 şi 40 mV pentru înregistrarea efectelor termice, pentru un container de 29 g (16 cm^3 capacitate), s-au obţinut rezultatele prezentate în figura 4. Utilizînd o cantitate de 6,3268 g (0,062051 mol) safir sintetic „NBS Standard Reference Material No. 720" s-au obţinut rezultatele înscrise în tabelul 1, în care:

$$Q = \{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \mathrm{K})\}\, n \qquad (4)$$

reprezintă cantitatea de căldură introdusă de substanţa-standard în blocul calorimetric.

Rezultatele obţinute pentru compuşii organici studiaţi

Folosind tehnica de lucru expusă, s-au făcut determinări de entalpie pentru *o*-nitroclorbenzen, *o*-nitroanilină şi *o*-fenilendiamină. Substanţele utilizate au fost purificate prin recristalizări repetate; controlul purităţii a fost realizat prin determinarea punctului de topire folosind un calorimetru diferenţial de construcţie proprie [8].

Tabelul 1

CONSTANTELE CALORIMETRULUI DETERMINATE CU SAFIR SINTETIC

	T, K	$(\Delta h_1 - \Delta h_2)$, mm	Q, cal	k_s, cal mm^{-1}
scala de 20 mV	361,65	24,5	81,225	3,315
	384,95	32	112,841	3,526
	410,75	42	149,504	3,554
	413,15	41	152,764	3,725
	415,75	46	156,526	3,402
	437,65	51,5	188,691	3,663
	453,15	59,5	211,935	3,562
	466,65	61	232,470	3,811
	$k_{20} = 3{,}569 \pm 0{,}163$ cal mm^{-1}			
scala de 40 mV	362,75	12	82,695	6,891
	383,60	16,5	110,973	6,725
	416,65	21	157,831	7,515
	434,35	24	183,791	7,658
	449,85	30,5	206,956	6,785
	458,25	35	219,663	6,726
	474,35	35	244,301	6,980
	475,45	35	245,997	7,028
	$k_{40} = 7{,}038 \pm 0{,}553$ cal mm^{-1}			

Datele experimentale obţinute pentru diverse temperaturi din domeniul de lucru au fost reprezentate în figurile 5—7; pentru a se obţine forma dependenţei de temperatură a entalpiei:

$$\{H^\circ(T) - H^\circ(298{,}15\ \mathrm{K})\} = a + b\,(T/\mathrm{K}) + c\,(T/\mathrm{K})^2 + \ldots \qquad (5)$$

datele experimentale au fost supuse unei analize regresionale prin metoda celor mai mici pătrate,

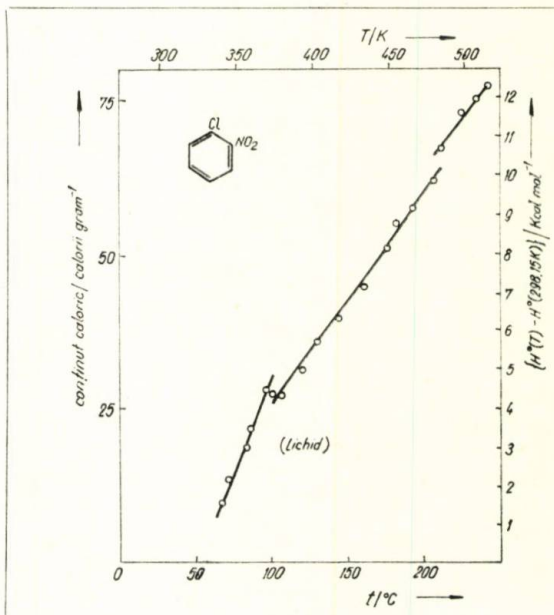


Fig. 5. Datele experimentale şi curba calculată pentru entalpia *o*-nitroclorbenzenului.

folosind în acest scop programul TERMOX de calcul [9]. Cu ajutorul acestui program scris în limbaj FORTRAN pentru un calculator IBM System 360/30 se testează ecuații de regresie pînă la gradul 10, calculul fiind oprit atunci cînd, trecînd de la o ecuație la alta de grad imediat superior, nu se obține nici o îmbunătățire a regresiei. Programul posedă și o subrutină ce permite reprezentarea grafică atît a datelor experimentale, cît și a celor calculate folosind ecuația ce produce deviația minimă în jurul curbei de regresie.

S-au obținut următoarele curbe de variație a entalpiei cu temperatura, reprezentate grafic în figurile 5—7:

o-Nitroclorbenzen: $M.$ = 157,557; T(topire) = 305,65 K

Domeniul I (lichid): 333,15 — 373,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -31{,}227 + 96{,}330.10^{-3}(T/\text{K})\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (6)$$

Deviația-standard = ± 0,078 kcal mol^{-1}

Domeniul II (lichid): 373,15 — 483,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -5{,}802 + 4{,}318.10^{-3}(T/\text{K}) + 59{,}153.10^{-6}(T/\text{K})^2\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (7)$$

Deviația-standard = ± 0,118 kcal mol^{-1}

Domeniul III (lichid): 483,15 — 523,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -108{,}587 + 426{,}874.10^{-3}(T/\text{K}) - 373{,}410.10^{-6}(T/\text{K})^2\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (8)$$

Deviația-standard = ± 0,016 kcal mol^{-1}

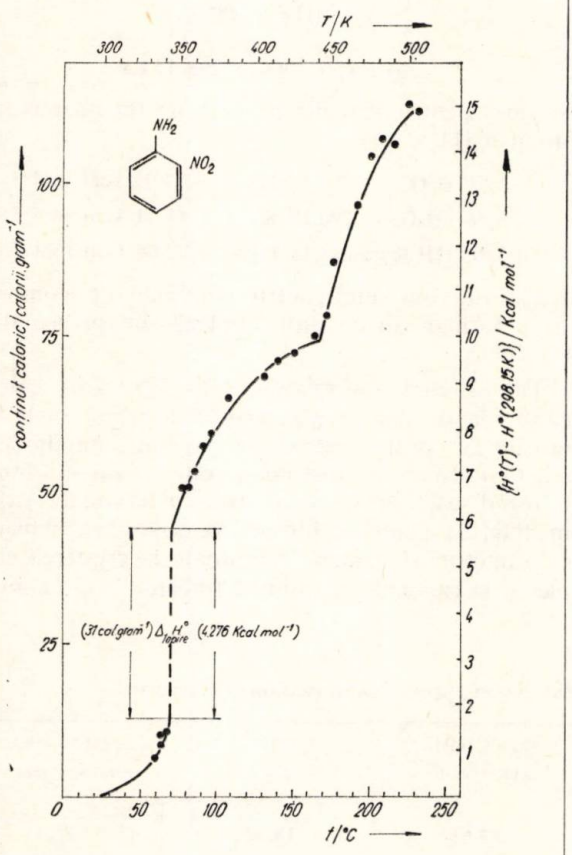


Fig. 6. Datele experimentale și curba calculată pentru entalpia *o*-nitroanilinei.

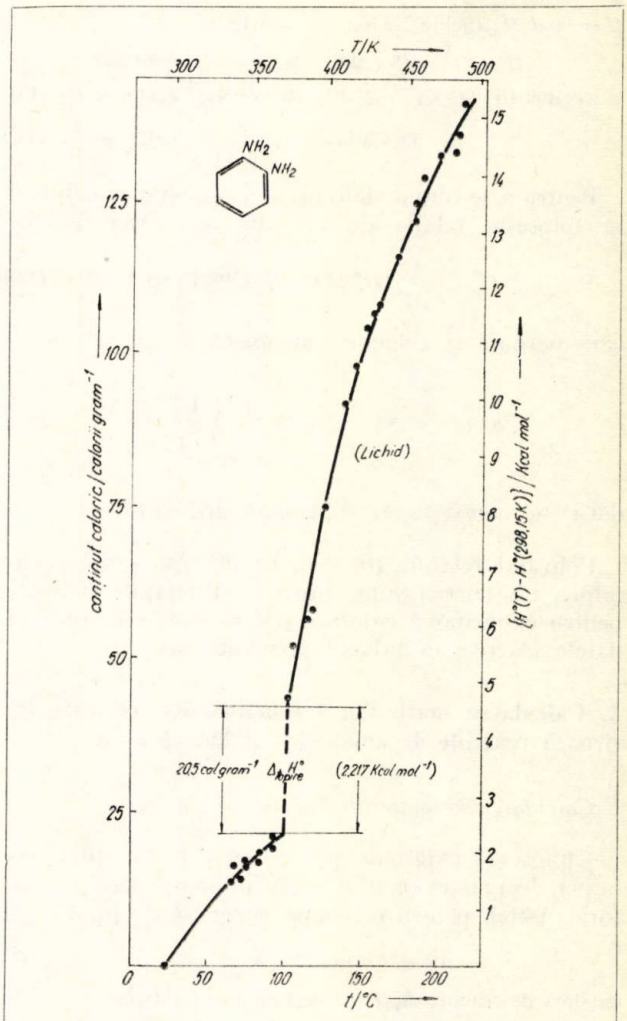


Fig. 7. Datele experimentale și curba calculată pentru entalpia *o*-fenilendiaminei.

o-Nitroanilina: $M.$ = 138,124; T(topire) = 343,65 — — 344,15 K

Domeniul I (solid): 298,16 — 343,65 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = 98{,}811 - 649{,}796.10^{-3}(T/\text{K}) + 1067{,}836.10^{-6}(T/\text{K})^2\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (9)$$

Deviația standard = ± 0,092 kcal mol^{-1}

Domeniul II (lichid): 344,15 — 438,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -542{,}837 + 3992{,}718.10^{-3}(T/\text{K}) - 9671{,}102.10^{-6}(T/\text{K})^2 + 7850{,}986.10^{-9}(T/\text{K})^3\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (10)$$

Deviația-standard = ± 0,129 kcal mol^{-1}

Domeniul III (lichid): 438,15 — 505,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ K)\} = -269{,}794 + 1118{,}286.10^{-3}(T/\text{K}) - 1095{,}599.10^{-6}(T/\text{K})^2\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (11)$$

Deviația-standard = ± 0,192 kcal mol^{-1}

o-Fenilendiamina: $M.$ = 108,140; T (topire) = 375,65 K

Domeniul I (solid): 298,15 — 376,65 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -1448{,}991 + 12932{,}454.10^{-3}(T/\text{K}) - 38392{,}511.10^{-6}(T/\text{K})^2 + 37957{,}140.10^{-9}(T/\text{K})^3\ \text{kcal mol}^{-1} \quad (12)$$

Deviația-standard = ± 0,196 kcal mol^{-1}

Domeniul II (lichid): 376,65 — 493,15 K

$$\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} = -154{,}561 + 679{,}499.10^{-3}(T/\text{K}) - 682{,}039.10^{-6}(T/\text{K})^2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (13)$$

Deviația-standard = ± 0,426 kcal mol^{-1}

Pentru a se obține date privind capacitatea calorică se folosește relația de definiție a acestei funcții:

$$C_p^0 = \frac{\partial}{\partial T}\{H^0(T) - H^0(298{,}15\ \text{K})\} \quad (14)$$

care permite și calculul entropiei:

$$S^0(T) = S^0(298{,}15\ \text{K}) + \int_{298{,}15}^{T} \frac{C_p^0}{T}\,dT \quad (15)$$

dacă se cunoaște entropia-standard $S°(298{,}15\ \text{K})$.

Folosind relațiile (6—13), ce descriu variația entalpiei cu temperatura, precum și relațiile derivate pentru capacitatea calorică și entropie, s-au obținut datele înscrise în tabelul rezumativ 4.

2. Calcularea mărimilor termodinamice ce caracterizează reacțiile de amonoliză și hidrogenare

Calcularea entalpiei de reacție

Cunoscînd entalpiile produșilor și reactanților, entalpia de reacție se obține din diferența sumei acestora. Astfel, pentru o reacție generală de tipul:

$$aA + bB \rightarrow rR + sS \quad \text{(III)}$$

entalpia de reacție, $\Delta_r H^0(T)$ este dată de relația:

$$\Delta_r H^0(T) = [r.H^0(R,T) + s.H^0(S,T)] - [a.H^0(A,T) + b.H^0(B,T)]. \quad (16)$$

Dar entalpiile $H°(T)$ sînt date de formula:

$$H^0(T) = \Delta_f H^0(298{,}15\ \text{K}) + \int_{298{,}15}^{T} C_p^0 \cdot dT =$$

$$= \Delta_f H^0(298{,}15\ \text{K}) + \{H^\circ(T) - H^\circ(298{,}15\ \text{K})\} \quad (17)$$

în care $\Delta_f H^\circ(298{,}15\ \text{K})$ este entalpia de formare în condiții-standard (T = 298,15 K; p = 1 at).

Pentru compușii studiați, entalpiile de formare în stare-standard au fost estimate din entalpiile de combustie $\Delta_c H°$. Datorită lipsei datelor din literatură pentru această mărime, s-a folosit metoda Handrick [10] pentru evaluarea lor.

Conform acestei metode, combustia unui compus organic de formulă ipotetică $C_mH_nN_pO_qX_rS_t$ are loc după reacția:

$$C_mH_nN_pO_qX_rS_t + \left[\frac{2(m+t) - q + \frac{(n-r)}{2}}{2}\right]O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow m\,CO_2(g) + \frac{(n-r)}{2}H_2O(l) + \frac{p}{2}N_2 + r\,HX + t\,SO_2, \quad \text{(IV)}$$

în care $x \equiv 2(m+t) - q + \frac{(n-r)}{2}$ este numărul de atomi de oxigen necesari combustiei. Trăsătura de bază a metodei constă în aceea că se poate exprima entalpia de combustie ca o funcție liniară de x:

$$-\Delta_c H^0 = \Sigma a' + x\,\Sigma b' \quad (18)$$

unde a' și b' sînt constante ce au fost tabelate pentru un număr mare de grupe structurale. Entalpia de combustie astfel obținută se referă tot la condiții-standard.

Entalpiile de formare s-au obținut scăzînd din entalpia de combustie entalpiile de formare a produșilor de combustie, conform relației:

$$\Delta_f H^\circ(298{,}15\ \text{K}) = -\Delta_c H^\circ - m\,\Delta_f H^\circ(CO_2; g; 298{,}15\ \text{K}) - \frac{(n-r)}{2}\Delta_f H^0(H_2O; l; 298{,}15\ \text{K}) - \frac{r}{2}\Delta_f H^\circ(HX; g; 298{,}15\ \text{K}) - t\,\Delta_f H^0(SO_2; g; 298{,}15\ \text{K}) \quad (19)$$

în care, pentru reacțiile pe care ne-am propus să le studiem [11]:

$\Delta_f H^0(CO_2; g; 298{,}15\ \text{K}) = -94{,}05$ kcal mol^{-1}

$\Delta_f H^0(H_2O; l; 298{,}15\ \text{K}) = -68{,}51$ kcal mol^{-1}

$\Delta_f H^0(HCl; g; 298{,}15\ \text{K}) = -22{,}06$ kcal mol^{-1}

Valorile obținute pentru entalpiile de combustie și de formare în condiții-standard sînt prezentate în tabelul 2.

Ținînd cont de relațiile (16—17), s-au calculat entalpiile de reacție ale căror valori sînt incluse în tabelul 5. Pentru cîteva temperaturi, entalpiile de reacție estimate au fost comparate cu valori obținute folosind entalpii de combustie determinate experimental [12] și datele calorimetrice obținute prin metoda calorimetriei de cădere, referitoare la creșterea entalpiei și la capacitatea calorică (tabelul 3). Se constată

Tabelul 2

MĂRIMILE TERMODINAMICE STANDARD ALE SUBSTANȚELOR INDIVIDUALE (VALORI ESTIMATE)

Substanța	$-\Delta_c H°(298{,}15K)$, kcal mol^{-1}	$-\Delta_f H°(298{,}15K)$, kcal mol^{-1}	$-\Delta_f S°(298{,}15K)$, cal K^{-1} mol^{-1}	$-\Delta_f G°(298{,}15K)$, cal mol^{-1}	$S°(298{,}15K)$, cal K^{-1} mol^{-1}
o-Nitroclorbenzen	671,11	6,69	83,61	18,22	85,5
o-Nitroanilina	762,05	7,20	114,86	27,03	81,7
o-Fenilendiamina	836,40	1,10	103,87	29,83	74,9

Tabelul 3

ENTALPIILE DE REACȚIE ESTIMATE COMPARATE CU VALORILE DEDUSE DIN DATE EXPERIMENTALE [12].

Tipul reacției	Temperatura,		$-\Delta_r H°(298,15K)$ estimat	$-\Delta_r H°(298,15K)$ calculat din date experimentale
	°C	K	kcal mol^{-1}	
Amonoliză	185	458,15	47,970	55,4
	227	500,15	47,972	55,2
Hidrogenare	107	380,15	113,167	133,8
	147	420,15	109,475	129,0
	280	553,15	110,734	113,2

o bună concordanță între datele obținute prin cele două procedee.

Calcularea entalpiei libere de formare $\Delta_f G^0(298,15K)$

În acest scop s-a folosit relația de definiție a entalpiei libere:

$$\Delta_f G° (298,15\,K) = \Delta_f H^0(298,15\,K) - T\Delta_f S^0(298,15\,K). \quad (20)$$

Pentru calculul entropiei-standard de formare, $\Delta_f S^0(298,15\,K)$, s-a folosit metoda recomandată de Anderson, Beyer și Watson [13], care constă, în esență, în folosirea relației:

$$\Delta_f S^0(298,15K) = S^0\text{compus}; 298,15K) - m\,S^0(C; 298,15\,K) - \frac{n}{2} S^0(H_2; 298,15\,K) - \frac{p}{2} S^0(N_2; 298,15\,K) - \frac{q}{2} S^0(O_2; 298,15\,K) - \frac{r}{2} S^0(X; 298,15\,K) - t\,S^0(S; \text{cristal}; 298,15\,K) \quad (21)$$

pentru compusul cu formula ipotetică $C_mH_nN_pO_qX_rS_t$.

Entropiile elementelor se găsesc tabelate în diverse lucrări de termochimie [1,11], iar S^0(compus; 298,15 K) a fost calculat aditiv din contribuțiile diverselor grupări ce constituie molecula compusului. Valorile astfel obținute sînt prezentate în tabelul 2, în care sînt redate și valorile entalpiei libere de formare, $\Delta f G^0$(298,15 K), obținute utilizînd relația (20).

Cu datele calculate pînă acum se poate alcătui tabelul 4, care permite caracterizarea termodinamică a substanțelor individuale.

Tabelul 4

VALORILE FUNCȚIILOR TERMODINAMICE CARACTERISTICE SUBSTANȚELOR INDIVIDUALE.

Temperatura		$\{H°(T)-H°(298,15K)\}$ kcal mol^{-1}	C_p°, cal K^{-1} mol^{-1}	$S°(T)$ cal K^{-1} mol^{-1}	$\Delta_f H°(T)$, kcal mol^{-1}	$\Delta_f S°(T)$, cal K^{-1} mol^{-1}	$\Delta_f G°(T)$, kcal mol^{-1}
°C	K						
			o-Nitroclorbenzen				
25	298,15	0,000	—	85,500	—6,695	—83,610	18,233
50	323,15	—	—	—	—	—	—
75	348,15	2,308	96,326	87,132	—6,505	—88,521	24,313
100	373,15	4,045	48,463	95,340	—5,870	—83,362	25,236
125	398,15	5,294	51,421	98,578	—5,752	—83,060	27,318
150	423,15	6,617	54,379	101,799	—5,588	—82,665	29,391
175	448,15	8,013	57,337	105,005	—5,377	—82,184	31,453
200	473,15	9,484	60,294	108,198	—5,118	—81,623	33,502
225	498,15	11,397	54,845	155,090	—4,441	—40,824	15,895
250	523,15	12,534	36,175	157,369	—4,564	—37,457	15,031
275	548,15	13,205	17,505	158,675	—5,408	—38,548	15,722
			o-Nitroanilină				
25	298,15	0,000	—	81,700	—7,200	—114,860	27,028
50	323,15	0,339	40,346	82,659	—8,063	—117,771	29,994
75	348,15	6,309	113,536	111,870	—3,325	—92,207	28,777
100	373,15	8,349	54,688	118,273	—2,546	—89,307	30,779
125	398,15	9,288	25,305	121,293	—2,897	—89,639	32,793
150	423,15	9,860	25,339	123,206	—3,645	—90,942	34,837
175	448,15	11,316	136,300	208,743	—3,535	—8,500	0,274
200	473,15	14,037	81,520	214,791	—2,186	—5,436	0,386
225	498,15	15,389	26,741	217,028	—2,232	—6,064	0,789
250	523,15	15,372	—	217,127	—3,672	—8,755	0,908
275	548,15	13,988	—	214,677	—6,503	—14,019	1,182
			o-Fenilendiamină				
25	298,15	0,000	161,371	74,900	—1,100	—103,87	29,832
50	323,15	1,819	10,397	82,910	—0,475	—99,714	31,747
75	348,15	1,676	1,876	73,102	—1,847	—113,151	37,546
100	373,15	3,098	135,579	79,303	—1,675	—110,431	39,532
125	398,15	7,862	136,391	134,854	1,808	—58,205	24,984
150	423,15	10,845	102,289	142,222	3,484	—54,025	26,342
175	448,15	12,976	68,187	147,210	4,283	—52,098	27,627
200	473,15	14,255	34,085	150,071	4,206	—52,181	28,895
225	498,15	14,680	0,016	151,023	3,251	—54,060	30,181
250	523,15	14,253	—	149,862	1,422	—57,970	31,749
275	548,15	12,974	—	147,558	—1,281	—64,243	33,932

Tabelul 5

VARIAȚIA CU TEMPERATURA A MĂRIMILOR TERMODINAMICE DE REACȚIE

Tipul reacției	Temperatura °C	Temperatura K	$-\Delta_r H°(T)$, kcal mol^{-1}	$-\Delta_r G°(T)$, kcal mol^{-1}	log K_p	K_p
Amonoliză	25	298,15	53,605	31,938	23,414	$2{,}595.10^{23}$
	50	323,15	53,232	—	—	—
	75	348,15	49,344	34,261	21,505	$3{,}199.10^{21}$
	100	373,15	48,920	32,174	18,846	$7{,}015.10^{18}$
	125	398,15	49,122	31,153	17,099	$1{,}256.10^{17}$
	150	423,15	49,766	30,293	15,644	$4{,}406.10^{15}$
	175	448,15	49,607	64,748	31,573	$3{,}741.10^{31}$
	200	473,15	47,322	65,335	30,176	$1{,}500.10^{30}$
	225	498,15	47,802	48,163	21,128	$1{,}343.10^{21}$
	250	523,15	48,831	46,341	19,358	$2{,}281.10^{19}$
	275	548,15	50,821	45,922	18,307	$2{,}028.10^{18}$
Hidrogenare	25	298,15	130,534	116,244	85,263	$1{,}832.10^{85}$
	50	323,15	128,674	113,541	76,782	$6{,}054.10^{76}$
	75	348,15	134,400	118,905	74,668	$4{,}656.10^{74}$
	100	373,15	115,108	117,239	66,047	$1{,}115.10^{66}$
	125	398,15	111,389	99,085	54,384	$2{,}424.10^{54}$
	150	423,15	109,083	71,311	36,827	$2{,}335.10^{36}$
	175	448,15	108,511	134,169	65,425	$2{,}660.10^{65}$
	200	473,15	110,057	135,515	62,589	$3{,}887.10^{62}$
	225	498,15	111,079	133,740	58,669	$4{,}676.10^{58}$
	250	523,15	111,587	134,565	56,211	$1{,}626.10^{56}$
	275	548,15	111,579	135,85	54,159	$1{,}443.10^{54}$

Calcularea entalpiei libere de reacție, $\Delta_r G^0(T)$, și a constantei de echilibru, K_p (la $p = 1$ at)

Mărimea termodinamică care indică posibilitatea producerii unei reacții chimice în condiții determinate este entalpia liberă de reacție $\Delta_r G(T)$. Legătura ei cu constanta de echilibru a reacției este directă:

$$\Delta_r G\,(T) = -\,RT \ln K_p \qquad (22)$$

R fiind constanta gazelor, T — temperatura absolută, iar K_p—constanta de echilibru.

Cea mai simplă interpretare a variației entalpiei libere constă în faptul că reacțiile în care rezultă o pierdere de entalpie liberă sînt posibile din punct de vedere termodinamic și sînt cu atît mai probabil să se producă cu cît valoarea acesteia este mai negativă. Cînd $\Delta_r G^0(T)$ este zero, reactanții sînt în echilibru cu produșii de reacție și constanta de echilibru este egală cu unitatea. O variație pozitivă a lui $\Delta_r G^0(T)$ indică tendința reacției de a decurge în direcția inversă, decît cea în care a fost scrisă. Dacă $\Delta_r G^0(T) = 8$—10 kcal mol^{-1}, există tendința generală de a considera reacția imposibilă termodinamic, în condițiile specificate. Prin modificarea condițiilor de reacție (temperatură, presiune) se ajunge la posibilitatea producerii acesteia. Entalpia liberă de reacție se calculează din diferența sumei entalpiilor libere de formare ale produșilor și ale reactanților:

$$\Delta_r G^0\,(T) = \sum \Delta_f G^0\,(\text{produși};\, T) - \sum \Delta_f G^0\,(\text{reactanți};\, T). \qquad (23)$$

Valoarea lui $\Delta_f G^0$ (produși sau reactanți; T) s-a calculat conform relației (20), în care:

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H°\,(298{,}15\text{ K}) + \{H^0(T) - H^0(298{,}15\text{K})\} - \sum \int_{298{,}15}^{T} C_p^0\,(\text{elemente})\,dT$$

$$\Delta_f S^0\,(T) = \Delta_f S^0\,(298{,}15\text{ K}) + \{S°\,(T) - S^0\,(298{,}15\text{ K})\} - \sum \int_{298{,}15}^{T} \frac{C_p^0}{T}\,(\text{elemente})\,dT$$

În cazul celor două reacții studiate, valorile obținute sînt trecute în tabelul 5, în funcție de temperatură. În același tabel se dau valorile $\log K_p$ și valorile K_p în intervalul de temperatură 298,15 — 573 K.

Se constată că reacțiile respective sînt exoterme și, conform valorilor constantelor de echilibru, ele decurg total spre formarea de produși finali. Valorile lui K_p astfel estimate trebuie considerate ca avînd mai mult o valoare orientativă, deoarece, așa cum menționează și B e n s o n [14], obținerea valorilor lui $\Delta_f G°(T)$ din valorile $\Delta_f H^0(T)$ și $\Delta_f S^0(T)$ este supusă unei incertitudini de un ordin de mărime mai mare, decît în cazul măsurării directe a lui K_p. Variația cu inversul temperaturii a logaritmului constantei de echilibru se verifică a fi de tip liniar (fig, 8), atît pentru amonoliză, cît și pentru hidrogenare, atunci cînd temperatura de reacție depășește 423 K; în cazul amonolizei, această variație este liniară și sub această temperatură, însă constanta de echilibru are o valoare optimă la temperaturi mari.

Extinderea calculelor pentru estimarea constantelor de echilibru caracteristice celor două reacții a demonstrat că valori optime ale randamentelor s-ar obține atunci cînd atît reacția de amonoliză, cît și cea de hidrogenare au loc la temperaturi mai mari de 475 K; afirmația se referă la condiția de presiune-standard ($p = 1$ atm), adică cea pentru care au fost estimate toate funcțiile termodinamice din această lucrare. Echilibrele acestor reacții — conform principiului Le Chatelier — sînt favorizate de creșterea presiunii.

3. Concluzii

Datele incluse în tabelul 4 demonstrează că metoda calorimetriei de cădere permite obținerea de date termochimice necesare estimării mărimilor termodinamice care caracterizează reacții chimice de interes tehnologic.

S-a elaborat un procedeu de estimare a entalpiilor de reacție, entalpiilor libere de reacție și constantelor de echilibru din date furnizate de măsurătorile calorimetrice folosind metoda căderii și din cele calculate prin metode adiționale din incremenți de grupări structurale. În cazul entalpiilor de reacție, valorile obținute prin acest procedeu au fost în bună concordanță cu cele deduse din date experimentale.

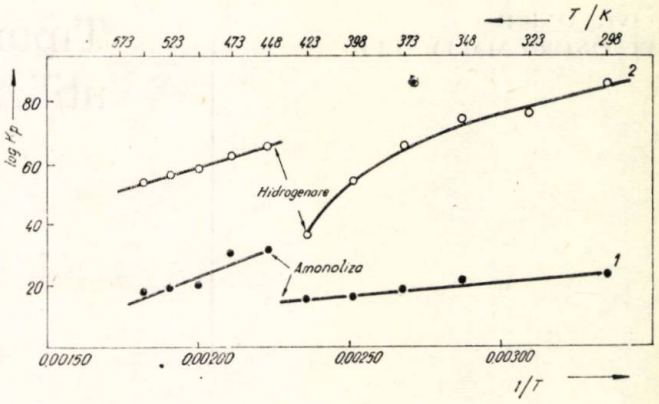


Fig. 8. Variația logaritmului constantei de echilibru în funcție de inversul temperaturii.

Bibliografie

1. *** JANAF Thermochemical Tables, ed. Stull, D.R., Dow Chemical Company, Midland, Mich., 1965.
2. *** A guide to procedure for the publication of thermodynamic data, I.U.P.A.C., Butterworths, London, 1972.
3. Iscrulescu, I., Ispășoiu, Gh. și Petrescu, V., Sistemul internațional de unități de măsură, Ed. tehnică, București, 1970, p. 60.
4. *** The International Practical Temperatura Scale of 1968, National Physical Laboratory, London Her Majesty's Stationery Office, 1969, p.7.
5. Marchidan, D. I., și Ciopec, M., Rev. Roumaine Chim., 15, nr. 8, 1971, p. 1145.
6. *** Chem. Eng. News, 27, 1949, p. 1967, 2772.
7. Fredrickson, D. E., și Chasanov, M. G., J. Chem. Thermodynamics, 2, nr. 5, 1970, p. 623.
8. Marchidan, D. I. și Vasu, L. Rev. Roumaine Chim,. 17, nr. 10, 1972, p. 1649.
9. Ciopec, M., Teză de doctorat, Centrul de chimie fizică, București, 1975, p. 160.
10. Handrick, G. R., Ind. Eng. Chem. 48, 1956, p. 1366.
11. Wicks, C. E. și Block, F. E., Thermodynamic Properties of 65 Elements — Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides, Bulletin 605, Bureau of Mines, U.S.Government Printing Office, Washington, 1963, p. 29, 54, 55.
12. Vîlcu, R., Ciocăzanu, I. și Perișanu, St., date personale.
13. Anderson, J. W., Beyer, G. H. și Watson, K. M., Natl. Petrol. News, Tech. Sec., 36, R 476, 1944.
14. Benson, W. S., Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1968

* * *

brevet

COPOLIMERI ACRILICI FILABILI ȘI PROCEDEU PENTRU FABRICARE A LOR

BREVET R.S.R. NR. 59603

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a copolimerilor acrilici filabili cu proprietăți hidrofile și antistatice, care se pot vopsi cu coloranți acizi.

Copolimerii acrilici descriși în brevet sînt constituiți din minimum 85% acrilonitril, 0,5—10% N-vinilcaprolactamă și 0,5—5% comonomer bazic, ce poate lega chimic coloranți cu funcții acide. Comonomerul bazic poate fi vinilchinolina, vinilcarbazol, 2- sau 4-vinilpiridina, eventual substituită cu radical metil sau etil.

Copolimerizarea are loc în mediu de solvent, la un raport solvent: monomeri de 6 : 1 pînă la 2 : 1, în prezență de azoizobutironitril ca inițiator, la temperatura de 40—80°C.

Prin aplicarea invenției se obțin copolimeri filabili cu o mare afinitate pentru coloranți acizi și o bună hidrofilie.

Dosar nr. 70122 Int. Cl.: C 08 F 19/18
Data înregistrării: 15.03.1972 Cl.: 39 c, 25/01
Data publicării: 30.11.1975

Autori:

Ing. Nicolae Ciobanu
Ing. Bogdan Mărculescu
Ing. Constantin Boghină
Ing. Iulia Amălinei
Ing. Dan Sorin Vasilescu
Ing. Teodor Rez
Gheorghe Măciucă
Ion Negru

Titular:

Combinatul de fibre sintetice Săvinești.

LIVIU ONICIU
ELEONORA MARIA SUCIU

Tipuri de electrozi de oxigen/aer utilizați în pilele de combustie reci

D.C. 621.352.6

The working conditions of the oxigen electrode and the role of moistening and of gas pressure are discussed. Various porous electrode models are reviewed and the characteristics of some oxigen electrodes achieved in many laboratories are described.

I. Importanța stabilității zonei de reacție

Importanța deosebită a folosirii electrodului de oxigen pentru pilele de combustie constă în faptul că el este componentul catodic permanent al acestor convertizoare electrochimice de energie și că eficiența unei pile de combustie depinde în mare măsură de eficiența electrodului de oxigen.

Se cunoaște că procesul potențial activ care are loc la electrodul de oxigen constă în reducerea electrochimică a oxigenului la interfața electrod/electrolit. Desfășurarea acestui proces presupune existența unei zone de reacție caracterizată prin prezența simultană a moleculelor de oxigen, a ionilor de electrolit și a unui suport electrodic care joacă, în același timp, rol electrocatalitic și de conductor electronic. Necesitatea realizării contactului trifazic menționat ridică probleme deosebite în ceea ce privește confecționarea unor electrozi eficienți ca structură și funcționare. Cea mai potrivită structură s-a dovedit a fi cea poroasă, gaz-difuzivă, mult studiată în prezent [1—4].

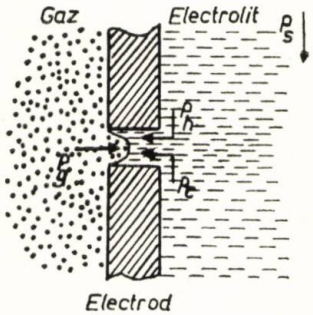


Fig. 1. Fazele în contact într-o capilară udabilă.

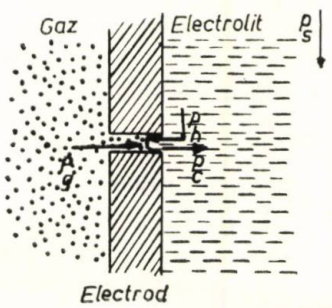


Fig. 2. Fazele în contact într-o capilară neudabilă.

În realizarea contactului trifazic esențială este obținerea unei interfețe gaz/electrolit/electrod cît mai mari și cît mai stabile. Asigurarea echilibrului stabil gaz/electrolit în interiorul electrodului este necesară pentru a împiedica barbotarea și inundarea, fenomene nedorite, deoarece ele micșorează granița trifazică, deci suprafața activă a electrodului.

Studii numeroase au fost consacrate stabilirii condițiilor optime pentru realizarea echilibrului hidrostatic în interiorul electrozilor gaz-difuzivi. Geometria graniței trifazice fiind complexă și greu de definit, în vederea discutării fenomenelor specifice care apar, la contactul trifazic se folosește geometria simplă a echilibrului fazic dintr-o capilară parțial umplută cu gaz și electrolit [5—7]. În acest caz, o problemă deosebită de care trebuie să se țină cont este caracterul hidrofil sau hidrofob al materialului de electrod, deci al pereților capilarei. În cazul unui material hidrofil (fig. 1), în capilară are loc pătrunderea lichidului, însoțită de udarea pereților și caracterizată printr-un unghi de contact $\theta < 90°$, pe cînd în cazul unui material hidrofob (fig. 2) pătrunderea lichidului este caracterizată printr-un unghi de contact $\theta > 90°$. Dacă se are în vedere că echilibrul unei interfețe curbe gaz/lichid este asigurat de diferența de presiune dintre cele două faze și că: p_c — reprezintă presiunea capilară, p_h — presiunea hidrostatică la adîncimea h a capilarei, p_g — presiunea din camera de gaz (absolută), p_s — presiunea absolută la suprafața lichidului, p_1 — presiunea totală a lichidului în capilară, atunci la $p_s = 1$ atm, presiunea relativă în camera de gaz se poate exprima astfel:

$$\Delta p_g = p_g - p_s \tag{1}$$

Diferența de presiune Δp_m care apare de-a lungul meniscului va fi:

$$\Delta p_m = p_g - p_1 \tag{2}$$

dar ținînd cont că $p_1 = p_s + p_h$ se mai poate exprima:

$$\Delta p_m = \Delta p_g - p_h \tag{3}$$

Compararea lui Δp_m cu p_c permite precizarea celor două posibilităţi extreme, barbotarea şi inundarea, pentru diferite valori ale unghiului de contact θ.

Barbotarea va avea loc cînd $\Delta p_m > p_c$, deci cînd:

$$\Delta p_g > p_h + p_c \tag{4}$$

a) $\theta < 90°$, barbotarea va începe cînd meniscul atinge curbura maximă pe partea dinspre gaz, deci cînd raza lui devine minimă:

$$\Delta p_g > p_h + \frac{2\sigma}{r} \tag{5}$$

unde σ reprezintă tensiunea superficială.

b) $\theta > 90°$, raza de curbură a meniscului la care va apărea barbotarea va fi dată de raza exterioară a capilarei, r_0:

$$\Delta p_g > p_h + \frac{2\sigma}{r_o} \tag{6}$$

Inundarea va avea loc cînd $\Delta p_m < p_c$, deci cînd:

$$\Delta p_g < p_h + p_c \tag{7}$$

a) $\theta < 90°$, forma-limită a meniscului stabil va fi un plan de-a lungul căruia presiunea capilară este nulă, $\Delta p_m < 0$, rezultă:

$$\Delta p_g < p_h \tag{8}$$

b) $\theta > 90°$, forma-limită stabilă a meniscului va fi convexă înspre gaz, deci:

$$\Delta p_m < \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \rightarrow \Delta p_g < p_h + \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \tag{9}$$

Relaţia (9) este deosebit de importantă; ea arată că în cazul mediilor poroase care prezintă unghiuri de contact $\theta > 90°$ (medii hidrofobe) transferul lichidului nu are loc la $\Delta p_g = 0$, dacă înălţimea lichidului *(h)* rămîne mai mică decît căderea de presiune la traversarea meniscului [8].

Din relaţiile (4—9) se pot trage cîteva concluzii referitoare la funcţonarea electrozilor poroşi gaz-difuzivi:

1. În cazul electrozilor hidrofobi, ţinînd cont că pericolul barbotării este la $p_h = 0$, se poate spune că ea are loc întotdeauna, cu excepţia cazului cînd $\Delta p_g \leqslant \frac{2\sigma}{r}$, iar inundarea are loc întotdeauna, în afară de cazul cînd $\Delta p_g \geqslant p_h$.

2. Funcţionarea fără inundare sau barbotare este posibilă numai într-un domeniu limitat al presiunii hidrostatice; domeniul de presiune este cuprins între zero şi $\Delta p_m = \frac{2\sigma}{r}$.

3. În electrozii cu udare controlată este de dorit să existe un gradient al udării, de la o udare completă pe faţa dinspre electrolit, pînă la o udare minimă sau de loc, pe faţa dinspre gaz.

În astfel de electrozi inundarea are loc întotdeauna, în afară de cazul cînd $\Delta p_h \leqslant \Delta p_m + \Delta p_g \left(\Delta p_m = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}\right)$, iar barbotarea în afară de cazul cînd $\Delta p_g \leqslant \frac{2\sigma}{r}$. Compararea cu concluziile 1) şi 2) arată că domeniul-limită de funcţionare fără transfer de masă este de două ori mai mare dacă se poate asigura o lipsă totală a udării ($\theta = 180°$). În realitate, domeniul de funcţionare este mult mai restrîns, deoarece limita superioară pentru θ este 135°, observată pentru o soluţie de KOH 6N pe o suprafaţă de politetrafluoretilenă (PTFE/KOH 6N).

După cum se observă, se poate acţiona asupra stabilirii zonei de reacţie în interiorul unui electrod. Cele mai bune rezultate s-au înregistrat pe electrozi cu udare controlată. Controlul udării se realizează prin adăugarea unor agenţi hidrofobi, cum ar fi: parafina, polietilena, polistirenul, politetrafluoretilena etc. Cel mai adecvat agent hidrofob s-a dovedit a fi PTFE [9—14], (teflon), un polimer termoplastic, capabil în acelaşi timp să funcţioneze şi ca liant. Proprietatea lui de a forma, în urma sinterizării, filme poroase, permeabile la gaz, dar absolut impermeabile la electrolit, precum şi rezistenţa faţă de acizi sau baze îi măresc considerabil avantajul faţă de ceilaţi agenţi.

II. Modele de electrozi poroşi gaz-difuzivi

Mărirea suprafaţei active, necesară desfăşurării procesului de electrod, s-a soluţionat prin confecţionarea de electrozi poroşi gaz-difuzivi. Informaţiile referitoare la funcţionarea acestor electrozi, cum ar fi densitatea de curent-limită, regiunile care contribuie efectiv la viteza globală a reacţiei, distribuţia potenţialului în interiorul electrodului etc., sînt deosebit de greu de obţinut, iar o interpretare teoretică exactă a modului de funcţionare a sistemelor trifazice poroase este aproape imposibilă, din următoarele cauze [15, 16]:

— necunoaşterea exactă a detaliilor structurale ale reţelei poroase interne;

— complexitatea ecuaţiilor matematice care descriu transportul de masă şi dependenţa curent-potenţial;

— imposibilitatea definirii geometrice a limitei trifazice, unde vitezele de reacţie sînt apreciabile.

Cauzele enumerate justifică idealizările care se fac în studiul teoretic al acestor electrozi şi multiplele modele ce s-au propus în acest scop.

Modelele se clasifică astfel:

1. Modele omogene
2. Modele cvasiomogene
3. Modele statice (discrete).

1. *Modele omogene*

Electrozii gaz-difuzivi — modele omogene — rezolvă dificultăţile multidimensionale puse de structura sistemelor reale, prin reducerea numărului variabilelor spaţiale care se iau în considerare. În acest caz, sistemul de faze multiple aflate în contact este privit ca o singură fază omogenă, ceea ce reduce complexitatea analizelor şi permite înţelegerea fenomenelor. Astfel, în modelul omogen al „porului complet inundat", foarte cunoscut pentru electrozii imerşi (sisteme bifazice), distribuţia eterogenă a surselor de electroni (locurilor active) este înlocuită printr-o distribuţie omogenă. În cazul acestui model nu mai este necesară cunoaşterea detaliată a structurii matricei poroase şi nici nu este nevoie să se cunoască, în

mod explicit, geometria locurilor active şi, deci, a graniţei trifazice.

Omogenizarea, în modelul elementar al porului complet inundat, s-a obţinut prin presupunerea unei relaţii de tipul: $i = f(\varepsilon)$, între densitatea de curent locală i şi potenţialul ε, şi prin transformarea surselor de electroni de pe suprafaţă (A/cm^2) în surse de volum (A/cm^3). Transformarea a fost realizată prin înlocuirea lui i cu produsul „si" în ecuaţiile diferenţiale care descriu procesul; parametrul „s" defineşte suprafaţa specifică a matricei poroase, cm^2/cm^3. Procedeul permite să se afirme că reacţia electrochimică are loc, deşi cu viteze diferite, de-a lungul întregii suprafeţe interne a volumului poros.

Pentru sistemele trifazice, parametrul „s" nu se poate identifica exact cu suprafaţa totală internă, semnificaţia lui fiind legată de mecanismul de reacţie considerat pentru fiecare model propus. Astfel, în modelele omogene propuse pentru electrozii gaz-difuzivi, „s" simbolizează:

— suprafaţa totală internă a electrodului — în modelul lui O. S. K s e n z h e k [16], pentru electrozii saturaţi cu gaz în proporţie de 80%;

— macroporozitatea — deci suprafaţa internă a porilor, în modelul propus de A. G. P s c h e n i c h n i k o v [16], pentru electrozii a căror macropori sînt umectaţi cu electrolit;

— aria (interfaţa) comună între gaz şi lichid, care poate fi evaluată dacă se cunoaşte distribuţia statistică a porilor (modelul lui N. S. M a r k i n) [16].

După cum se observă în toate cazurile prezentate, „s" este un parametru caracteristic corpului poros şi care depinde de presiunea gazului prin intermediul razei porilor. Mai general, „s" reprezintă orice parametru empiric care poate fi definit apriori în termeni proprii structurii poroase şi echilibrului studiat de-a lungul mediului poros. Rezultă că, pentru analiza funcţionării electrozilor gaz-difuzivi pe baza modelelor omogene propuse, se poate utiliza acelaşi aparat matematic ca şi la studiul sistemelor omogene imerse (bifazice), exceptînd semnificaţia ce se poate da diverşilor parametri introduşi.

Modele cvasiomogene

Acestea introduc simplificări de natură fizică în studiul fenomenului. Regiunile electrochimic active şi geometria graniţei trifazice din interiorul electrodului sînt idealizate. Au fost formulate ecuaţii proprii pentru descrierea, în detaliu, a transportului de masă şi de sarcină asociate geometriei şi mecanismului propus. Elaborarea unui model cvasiomogen presupune conceperea unui model pentru graniţa trifazică şi fenomenele asociate ei şi apoi aplicarea rezultatelor obţinute întregului corp poros prin omogenizarea şi cunoaşterea distribuţiei globale a acestei graniţe.

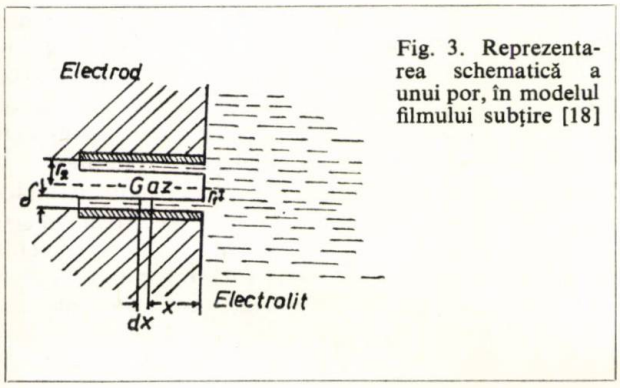


Fig. 3. Reprezentarea schematică a unui por, în modelul filmului subţire [18]

Modelul filmului subţire de electrolit este primul model cvasiomogen propus pentru studiul fenomenelor care au loc în electrozii gaz-difuzivi cu caracter hidrofil [18] (fig. 3) şi se bazează pe presupunerea că într-un por, dincolo de meniscul vizibil de electrolit, pe pereţii lui, se întinde un film subţire de electrolit, grosimea lui, δ, fiind constantă şi egală cu diferenţa dintre raza r_2 a porului uscat şi raza r_1 a porului avînd filmul pe pereţi: $\delta = r_2 - r_1$. Se consideră că toată suprafaţa electrodului acoperită cu filmul subţire de electrolit participă la generarea curentului, după următorul mecanism: difuziunea moleculelor gazoase de-a lungul porului spre filmul subţire (a), urmată de dizolvarea gazului la suprafaţa filmului (b), apoi difuziunea gazului dizolvat de-a curmezişul filmului spre suprafaţa activă (c), reacţia electrochimică şi transportul ionic prin film şi apoi în faza de volum a electrolitului (d) [20, 21].

Stabilirea relaţiei curent-potenţial, în acest caz, a putut fi rezolvată numai făcînd unele aproximări. O primă aproximare constă în a considera filmul subţire mult mai lung decît gros, astfel ca transportul masic şi scurgerea curentului prin por, de-a lungul lui, să se poată considera monodimensionale.

Modelul porului cu film subţire de electrolit a fost tratat doar sub aspectul structurii limitei trifazice [1, 5, 6, 17—21], fără a se face extrapolări la întregul electrod.

W i l l [5] şi A u s t i n [21] au efectuat studii teoretice amănunţite asupra modelului, presupunînd că reacţia electrochimică este etapa rapidă a procesului, că gazul dizolvat circulă de-a curmezişul filmului subţire spre locurile catalitic active, iar ionii transportori de curent circulă de-a lungul filmului, producînd o creştere a supratensiunii ohmice. Se acceptă că unicul gradient de concentraţie se datoreşte gazului dizolvat.

A u s t i n [19] a tratat şi cazul în care difuziunea gazului dizolvat de-a curmezişul filmului subţire este etapa rapidă, viteza reacţiei de transfer de sarcină fiind destul de lentă pentru a da naştere la efecte de supratensiune de activare, alături de supratensiunea ohmică de-a lungul filmului, fără a exista însă gradienţi de concentraţie.

Tratarea matematică este foarte complexă, şi cînd se încearcă combinarea efectelor datorate supratensiunilor de activare, de concentraţie sau ohmice, ecuaţia cinetică nu poate fi rezolvată astfel încît să exprime convenabil variaţia curentului şi a tensiunii de factorii determinanţi.

B o c k r i s şi S r i n i v a s a n [1], utilizînd calculatoare electronice, au reuşit să deducă relaţii în bună concordanţă cu rezultatele experimentale pentru distribuţia curentului într-un por şi pentru curentul total generat.

Pentru electrozii gaz-difuzivi parţial umectaţi a fost propus modelul „meniscului cu unghi de contact finit" (fig. 4) [22]. Existenţa unui menisc de electrolit

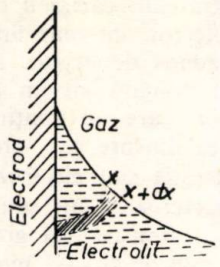


Fig. 4. Modelul meniscului cu unghi de contact finit [22].

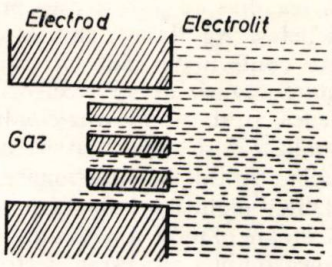


Fig. 5. Reprezentarea schematică a unui por, în modelul dublu poros [23].

cu unghi de contact finit pe pereții porilor din electrozii parțial umectați a fost demonstrată prin studii interferometrice.

La acest model se presupune că reactantul gazos se dizolvă la interfața gaz/electrolit (*AB*), după care difuzează prin electrolit spre interfața electrod/electrolit (*AC*), unde are loc reacția electrochimică. Se poate prevede că în regiunea superioară a meniscului (A) densitatea de curent va fi mai mare, datorită faptului că stratul de electrolit pe care trebuie să-l traverseze gazul reactant este foarte subțire; căderea ohmică însă va fi mai mare, avînd în vedere secțiunea mică a suprafeței de difuziune.

Imposibilitatea obținerii unor soluții analitice pentru relația care exprimă curentul generat în pori a impus folosirea de soluții numerice în vederea discutării influenței parametrilor cinetici și fizici asupra supratensiunii și a distribuirii curentului total. Calculele efectuate au demonstrat că la densități de curent de schimb mari cea mai mare parte din cantitatea de curent este generată în partea superioară a meniscului *1*; variația concentrației gazului reactant are un efect pronunțat asupra distribuției curentului în por *2*; creșterea dimensiunii porilor duce la creșterea valorii curentului generat *3*.

În modelele anterioare se considera că toți porii dintr-un electrod poros au aceeași rază și că ei sînt orientați cilindric paralel, ceea ce ridică dificultăți mari în realizarea unui menisc stabil. În dorința de a ușura realizarea acestui menisc, a fost propus, și realizat practic, un model dublu poros (fig. 5), unde electrodul are pori largi spre fața aflată în contact cu gazul și pori mai fini spre fața udată de electrolit; meniscul se stabilizează la joncțiunea porilor mari cu porii mici [23, 24].

O altă variantă constă în structura poroasă conică, unde partea largă a porului este orientată spre faza gazoasă, iar cea îngustă spre faza lichidă [25] (fig. 6). În ambele modele se observă existența unui menisc neted, stabil, cu unghi de contact finit pentru filmul subțire de electrolit.

3. *Modele statice (discrete)*

În figura 7, este schițat „modelul porului simplu", cel dintîi model propus de B a c o n [23] pentru discutarea fenomenelor care au loc la limita trifazică din electrozii poroși.

În cadrul acestui model se consideră că gazul reactant pătrunde în porii electrodului, presupuși cilindrici și paraleli, și se deplasează spre interfața gaz/electrolit, unde se dizolvă. Gazul dizolvat difuzează apoi prin electrolit spre locurile catalitic-active de la interfața electrod-electrolit, unde are loc reducerea electrochimică. Tratarea teoretică exactă a acestui model a fost făcută de B o c k r i s ș.a. [26], care a reușit să deducă relațiile pentru distribuția curentului în por și pentru curentul total generat de por. Relația dedusă pentru densitatea de curent-limită arată că aceasta depinde de drumul mediu al difuziunii gazului reactant, care este proporțional cu raza porului, și că scăderea acesteia din urmă duce la creșterea densității de curent. Electrodul poate atinge, deci, densități de curent ridicate numai cînd dimensiunile porilor sînt mici și, deci, parcursurile de difuziune sînt scurte.

Pentru discuții referitoare la distribuția porilor în electrod a fost propus modelul schițat în figura 8, cunoscut sub denumirea „modelul porilor intersectați" [27]. În cadrul acestui model se neglijează considerațiile privind porul simplu, dar se ține cont de distribuția porilor, de forma lor, de factorul de tortuozitate, de legăturile dintre pori etc. Se presupune că electrodul constă din macropori intersectați cu micropori și că întreaga suprafață a macroporilor este acoperită cu un film subțire de electrolit, în rest ei fiind umpluți cu gaz, iar microporii sînt complet umpluți cu electrolit. Gazul reactant se dizolvă la interfața gaz/electrolit din porii mari, după care difuzează prin film spre locurile catalitic active,

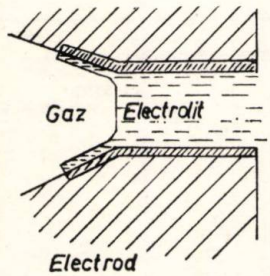


Fig. 6. Reprezentarea schematică a unui por, în modelul conic [25].

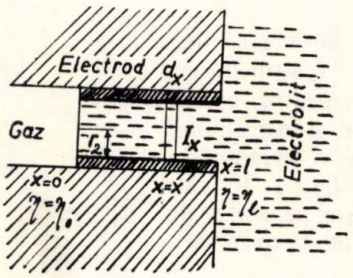


Fig. 7. Reprezentarea schematică a unui por, în modelul porului simplu, pentru analiza distribuției curentului și a curentului total [26].

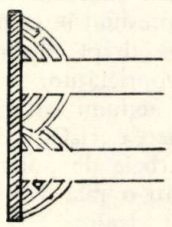


Fig. 8. Reprezentarea schematică a modelului porilor intersectați [27].

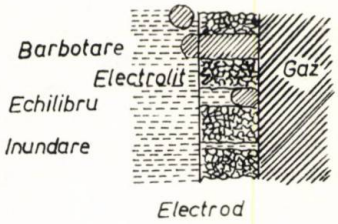


Fig. 9. Secțiune printr-un electrod „DSK" — simplu strat [37].

unde reacționează electrochimic; transportul ionic are loc inițial prin filmul de electrolit, iar apoi prin electrolitul din micropori.

Un dezavantaj al acestui model este legat de imposibilitatea găsirii unor soluții analitice în vederea stabilirii influenței supratensiunii asupra distribuției curentului în pori. Totuși, a fost dedusă o relație care exprimă dependența densității de curent de parametrii menționați.

S-a constatat că pentru atingerea unei activități electrochimice optime trebuie să se realizeze un raport critic între secțiunea totală a microporilor și aria superficială a macroporilor.

III. Tipuri de electrozi realizați

Pornind de la condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un bun electrod de gaz (stabilitate structurală, activitate catalitică, conductibilitate electrică și termică, contact interfacial maxim etc.) au fost elaborate diverse tipuri de electrozi, care au fost testați în pilele de combustie utilizate în practică [27—80].

1. *Electrozi „DSK", tip Justi*

J u s t i și colaboratorii [37] au reușit să rezolve unele probleme legate de confecționarea și funcționarea electrozilor poroși gaz-difuzivi de oxigen, prin realizarea dublului schelet catalitic (electrozi „DSK"). Acești electrozi conțin un macroschelet-suport, homoporos, inactiv, cu o bună conductibilitate termică și electrică — și un microschelet cu proprietăți catalitice, încorporat în acesta. Structura rezolvă în bună parte problema legată de creșterea suprafeței catalitic-active de reacție. În catozii „DSK", macroscheletul homoporos este confecționat din carbonil de Ni, iar microscheletul pe bază de Ag Raney. Asemenea electrozi sînt cunoscuți sub numele de electrozi Justi-simplu strat (fig. 9).

Stabilitatea hidrostatică se atinge prin aplicarea unei suprapresiuni în camera de gaz. Argintul Raney a fost ales drept electrocatalizator pentru catod, datorită proprietăților de transportor al oxigenului, precum și acțiunii catalitice pe care o prezintă la descompunerea H_2O_2, [38—40]. În figura 10 sînt schițate curbele de polarizare obținute pe astfel de electrozi într-o pilă H_2—O_2 la diferite temperaturi, în electrolit alcalin.

Pentru preîntîmpinarea fenomenelor de barbotare și inundare au fost construiți electrozi „DSK" — dublu strat [41], care au două straturi cu funcții bine definite: un strat de funcționare și unul protector. Primul, conținînd pori mari, este situat pe partea dinspre gaz și este preparat din carbonil de nichel și Ag Raney. Stratul protector, cu pori fini, este confecționat din Ni, fără adaos de argint. În multe cazuri, acești electrozi se prepară cu un al treilea strat, numit gaz-conductor, care nu conține catalizator și este situat pe partea dinspre gaz, precedînd stratul de funcționare. Aceștia sînt electrozii „DSK"-multistrat, ale căror caracteristici sînt satisfăcătoare. Studii amănunțite au demonstrat că grosimea optimă a acestor electrozi este de circa 1 mm, iar conținutul masic de Ag este de 16—22%. S-a observat că la densități de curent constante polarizarea scade cu creșterea presiunii gazului reactant. Pile de combustie cu electrozi tip Justi au fost construite de firma Varta AG din R. F. Germania.

2. *Electrozi pe suport din material plastic, tip Shell*

W i l l i a m s și G r e g o r y [42, 43], folosind drept suport o matrice poroasă din material plastic, au rezolvat ingenios două probleme esențiale: realizarea echilibrului hidrostatic și reducerea la minimum a cantității de electrocatalizator. Suportul folosit, confecționat din policlorură de vinil, este utilizat frecvent ca separator de electrozi în baterii, fiind cunoscut sub numele de *Porvic*.

Acest tip de electrozi se confecționează prin depunerea unui film subțire de metal pe una din fețele foliei poroase (colector electric), peste care este depus apoi, în strat subțire, electrocatalizatorul (Pt, Pd) prin pulverizare sau electrodepunere. În timpul funcționării pilei, o ușoară suprapresiune în camera de gaz împiedică lăcrimarea electrolitului și permite, într-o oarecare măsură, barbotarea gazului în elec-

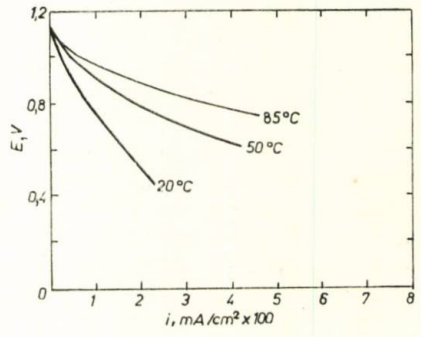


Fig. 10. Curbele densitate de curent-potențial înregistrate într-o pilă H_2—O_2 cu electrozi tip Justi [39].

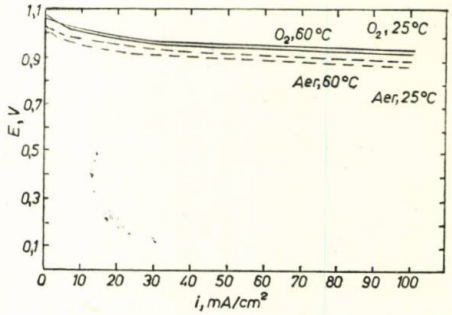


Fig. 11. Curbele densitate de curent-potențial înregistrate pe electrozi tip Shell [44].

trolit. În stare de repaos, camera de gaz este inundată de electrolit. Aplicațiile electrozilor Shell sînt limitate datorită temperaturii scăzute de înmuiere a policlorurii de vinil (65°C); din această cauză, se studiază tot mai mult posibilitatea înlocuirii acesteia cu polietilenă sau teflon. În figura 11 sînt redate curbele de polarizare obținute pe electrozi Shell, alimentați cu oxigen, respectiv aer, în mediu acid, la diferite temperaturi [44].

3. *Electrozi cu udare controlată, tip General Electric*

O metodă eficientă de asigurare a stabilității hidrostatice în interiorul electrozilor este udarea controlată, realizată prin încorporarea unui agent hidrofob care prezintă un gradient de concentrație de-a curmezișul electrodului. În acest fel, electrodul este complet udat pe partea dinspre electrolit și uscat pe partea dinspre gaz. Primii electrozi de acest gen au fost confecționați de N i e d r a c h și A l f o r d [45] și au avut următoarea structură: un strat colector electric (Ni poros), un strat catalitic (negru de platină și teflon) și un strat hidrofob (film de teflon). În figura 12 sînt redate curbele de polarizare înregistrate într-o pilă H_2—O_2, respectiv H_2—aer, cu astfel de electrozi.

Densitatea de curent mare, precum și absența unei densități de curent-limită, în cazul alimentării cu oxigen, subliniază structura bună a electrozilor. Este important să se menționeze că grosimea filmului de teflon are o influență deosebită asupra performanțelor [46—50]. Experiența demonstrează că densitatea de curent-limită care apare în cazul alimentării cu aer este aproximativ proporțională cu inversul grosimii filmului.

Electrozii tip General Electric se pot confecționa în multe variante [51—53], deoarece principiul poate fi adaptat pentru diverși catalizatori și diferite suporturi. Dintre suporturile folosite se menționează cărbunele [54—56], siliciurile metalice [57], sulfurile și fosfurile [58]; catalizatorii utilizați curent sînt: metalele nobile, Ag, Ni, Ti.

Electrozii tip General Electric au fost utilizați cu succes în bateriile H_2—O_2 din capsulele spațiale ale proiectului Gemini.

4. *Electrozi cu udare controlată, tip Union Carbide*

Activitatea catalitică bună a cărbunelui în procesul de electroreducere a oxigenului a determinat

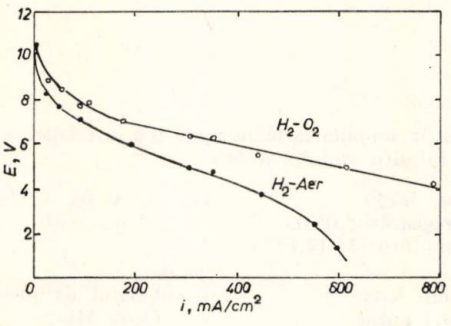


Fig. 12. Curbele densitate de curent-potențial înregistrate pe electrozi tip General Electric [45].

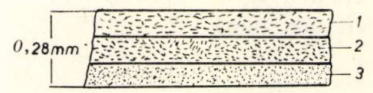


Fig. 13. Secțiune schematică printr-un electrod tip Union Carbide [59].

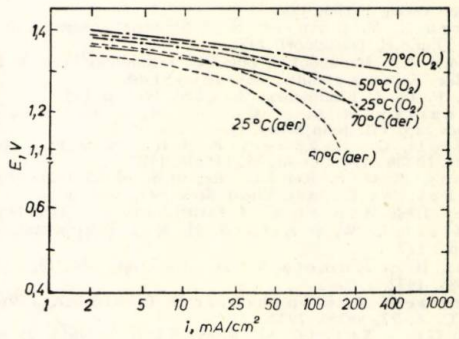


Fig. 14. Curbele densitate de curent-potențial înregistrate pe electrozi tip Union Carbide [60].

orientarea cercetărilor în direcția confecționării de electrozi gaz-difuzivi pe bază de cărbune. Avantajele acestora constau în reducerea substanțială a cantității de electrocatalizator și a grosimii, precum și în suprafața de contact trifazic foarte mare.

K o r d e s c h și colaboratorii [59—61] au reușit să prepare electrozi subțiri avînd drept colector o plasă metalică pe care a fost depus și sinterizat nichel poros. Stratul de Ni aflat pe partea dinspre gaz este hidrofobizat cu teflon. Electrodul mai conține un strat semiumectat, format din cărbune și teflon, și un strat complet umectat (stratul activ), format din pulbere de cărbune, catalizator și teflon. Figura 13 reprezintă o secțiune printr-un astfel de electrod, iar în figura 14 se redau curbele de polarizare înregistrate în cazul alimentării cu oxigen și cu aer, în electrolit alcalin, la diferite temperaturi.

Au fost efectuate numeroase cercetări privind posibilitățile de îmbunătățire a performanțelor acestor electrozi [62—68].

Electrozi cu suprafață specifică ridicată se pot obține prin activarea suplimentară a cărbunelui [69], înaintea confecționării electrodului. Un alt parametru important este raportul masic PTFE din stratul catalitic activ [70—72]. M r h a și colaboratorii [73—76] indică un conținut optim de teflon de 20—30%

O influență apreciabilă asupra performanțelor o exercită conținutul optim de catalizator din stratul activ [77—80], care în cazul argintului este de 15%.

Randamentul de funcționare a electrozilor pe bază de cărbune depinde în mare măsură de porozitatea lor. Rezultate bune s-au obținut pe electrozi avînd o porozitate de circa 40%; temperatura optimă de funcționare a acestor electrozi s-a dovedit a fi cuprinsă între 40 și 45°C.

Datele din literatura de specialitate demonstrează că nu s-a spus încă totul în ceea ce privește electrozii gaz-difuzivi de oxigen, atît în privința funcționării, cît și a confecționării lor. În întreaga lume un număr

mare de cercetători studiază posibilitatea fabricarii de electrozi cît mai ușor reproductibili și avînd o funcționare cît mai bună.

Bibliografie

1. Bockris. J.O' M. și Srinivasan S. Fuel Cells: Thier Electrochemistry, cap. VIII. Mc. Graw-Hill Book Comp., New York, 1969.
2. Breiter, M. W. „Electrochemical Processes in Fuel Cells, cap. IX. Springer Verlag Berlin, 1969
3. Döhren H. V. și Euler, K. J. Brennstoffelemente cap. III, VDI Verlag G.m.b.H. Düsseldorf, 1971
4. Berger, K. „Handbook of Fuel Cell Technology" cap. V. Prentince-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1968
5. Will, F. G. J. Electrochem. Soc., **110**, 1963, p. 145,
6. Liebhafsky, H. A. și Cairns, E. J. Fuel Cells and Fuel Batteries cap. VII, John Wiley, New York, 1968
7. Lucesoli, D.. Degobert P. și Hamard, P,. Brevet francez 2061501, 10 feb., 1969; C. A., **76**, 148268, 1972.
8. Simons, E. G. E. Res. Lab., Report nr. 65 RL (4016-c) jul. 1965.
9. Taschek, W. G., Adv. Chem. Series, **47**, 1965, p. 9
10. Giner J, și Hunter, C. J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p.1127
11. Niedrach L. W. și Alford. H. R. J. Electrochem. Soc., **112**, 1965, p . 117
12. Jkeda H. și Kumeta M. Denki Kagaku, **40**, 1972, 315, CA. 77,82785, 1972
13. Schultze N. A. și Spahrbier D, Brevet S.U.A. 3 591421, 6 jul. 1971; C. A. **77**, 96255, 1972
14. Shah G.C. și Shroff, M. Brevet S.U.A. 3679614, 25 jul., 1972; C.A., **77**, 128020, 1973.
15. Rangarajan, S. K. Current Science, **40**, 1971, p. 175
16. Bagotskii V. S. și Vasilev Yu. B. ed., Fuel Cells-Their Electrochemical Kinetics, Consultants Bureau New York, 1966.
17. Liebhafsky H. A. și Cairns E. J. Fuel Cell and Fuel Batteries, L. Willey ed, New York, p. 275. 1968.
18. Bockris J. N. și Sriwivasan S. Fuel cells-Theis Electrochemistry, Mc. Graw Hill, cap. 5 1969.
19. Austin, L.G. Ariet .M, Walker, R. Wood, G. și Comyn, R. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 321
20. Hoare, J. P. The Electrochemistry of Oxygen, Interscience Publishers, cap. VIII, New York, 1968, p. 307.
21. Austin, L. G., „Fuel Cells" II, ed. G. J. Young, Reinhold Pub. Corp., New York, 1962, p. 98.
22. Bockris J. O' M. și Cahan, B. D. J. Chem. Phys., **50**, 1969, p. 130
23. Adams, A. M. Bacon F. T. și Waston, G. H. „Fuel Cells" cap. IV, W. Mitchell ed., Academic Press Inc., New York, 1963
24. *** Pratt and Whitney Aircraft, Division of United Aircraft Corp., Fact Sheet, Powercel 3A — 3 May, 1967.
25. Justi E. și Winsel, A. W. „Kalte Verbrennung" cap. V. Franz Steiner Verlag, Viesbaden, 1962
26. Srinivasan, S. Hurwitz, H. D. și Bockris, J. O'M. J. Chem. Phs., **46**,, 1967 p. 3108
27. Burstein, R. Kh. Markin, V. S. Pshenichnikov, G. Chismadzev Yu. A. și Chirkov Yu. G., Electrochim. Acta, **9**, 1964, p. 773
28. Kordesch, K. V. Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 77, 1973, p. 10
29. Leufant, P. summary Paper in Symposium on Batteries for Traction and Propulsion 1972, p. 165.
30. Hausz, W. Leeth G. și Meyer, C. „7 th Intersoc. Energy Conversion Energ. Conf." 1972, p. 1316.
31. Kordesch, K. V. J. Electrochem. Soc., **118**, 1971, p. 812
32. Kordesch K. V. și Scarr, R. F. „7 th Intersoc. Energy Conversion Energ. Conf. paper 729003, 1972, p. 12.
33. Martin, C. Aviation Week and Space Technology, **1**, 1973, p. 15
34. Bockris J.O' M. Transaction of SAEST, **6**, 1971, p. 37
35. Warszawski B. și Verger, B. J. Mar. Technol. Soc., 5, 1971, 28.
36. Barak M. Chemical Process Eng., **51**, 1970, 102.
37. Justi E. și Winsel A. Naturwiss., **47**, 1960, p. 298
38. Oniciu L. și Suciu, E. M. Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **18**, 1973, p. 129
39. Justi, E. Pilknan, M, Scheibe W. și Winsel, A. Akad Wiss. Lit. Abhandl. Math. — Nat. Kl, **8**, 1959, p. 136
40. Witherspoon, R. Urbach R. și Yeager, E. Tech. Rep., **4**, 1954, p 134
41. Dittman, H. Justi W. și Winsel, A. „Fuel Cells" ed. Young, 1962, p. 133.
42. Williams K. R. și Gregory, D. G, Brevet britanic 874283, Aug. 2, 1961. Fuel Cell and Fuel Batteries, J. Willey ed., New York, 1968, p. 315
43. Williams K. R. și Short, R. T. Brevet britanic 951807, March, 11, 1964.
44. Williams, K. R., Pearson, J. W. și Greassler, W. J. „Fourth International Symposium on Batteries", Bringhton, England. sept. 29—1 oct. 1964.
45. Niedrach, J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 1309
46. Lainer D. I. și Dogva'l L. M. Brevet U.R.S.S. 305904, 11 jul., 1971; C. A, **75**, 115302, 1971.
47. Soffer A. și Folman, N. J. Electroanalyt. Chem., **38**, 1972, p. 25
48. Korovin, N. V. Khieev A. G. și Luzhin, V. K. Electrohimiya, **8**, 1972, p. 146
49. Nitabah, N. Lucesoli D. și Degober P. Electrochim. Acta, **17**, 1972, p. 327
50. Binder, H. Köhling A. și Sanstede G. Brevet german 1571982,9 Aug., 1973; C. A., 79, 132315, 1973.
51. Tedmon C. S. jr. și Whitte, D. W. Brevet S.U.A. 3516865, 23 jun., 1970; C. A., **73**, 72568, 1970.
52. Puffer, D. W. Brevet S.U.A. 3520730, 14 jul., 1970; C. A., **73**, 83266, 1970.
53. Sandler, Y. L. Brevet german. 2100 749, 12 jan. 1970; C. A., **75**, 125959, 1971.
54. Binder. H. Klöpffer W. și Kohn, W. Brevet german 2052955 28 oct. 1970; C.A. **77**, 13245, 1972.
55. Paytner J. și Morgan, J. R. Brevet german. 1926303, 12 feb. 1970; C.A., **73**, 20863, 1970.
56. Bronöel, G. Revue des Questions Scientifiques, **143**, 1972, p. 349.
57. *** General Electric Co. Brevet englez, 1194642, 10 jun., 1970; C. A., **73**, 83265. 1970.
58. McKee, D. W. și Pak, M. S. Brevet S.U.A. 3573988, 6 apr., 1970; C. A., **75**, 14322, 1971
59. Clark, M. B. Darland W. G. și Kordesch, K. V. „Proc. 18th Ann. Power Sources Conf PSC Publication Committee, Der Bank New Jersey, 1964, p. 11.
60. Kordesch, K. V. „Proc. 19 th Ann. Power Sources Conf." PSC Publications Committee, Red Bank New Jersey, 1965, p. 17.
61. Litz L. M. și Kordesch, K. V. „Hydrocarbon Fuel Cell Technology" et. B.S. Beker, Academic Press, New York, 1965.
62. Kordesch K. V. și Darland W. C. jr. Brevete S.U.A. 3553029. 5 jan. 1971; C. A. **74**, 60198 1971.
63. Kordesch, K. V. Ger. Offen. 1962348, 16 jul., 1970; C. A., **74**. 1971 134190
64. Böhm, H. Ger. Offen. 2202892, 12 jul. 1971; C. A., **79**, 1973.
65. Warszawski, B. Brevet S.U.A. 3746578, 17 jul., 1973; C. A., **79**, 1973.
66. Breelle Y. și Grenier, A. „Troisiéme Journnées International d'Etude des Piles à Combustible", Bruxelles, 16—20 jun. 1969, p. 280.
67. Bloch, O. Prigent H. și Dezaiel, C. „Troisiéme Journnées d'Etude des Piles à Combustible", Bruxelles, 16—20 jun. 1969, p. 286.
68. Salkova, L. N. Dynpyni E. A. și Shapkina, A. N. Univ. Vsp. Khim., **2**, 1971, p. 34
69. Drazic D. M. și Adzic, R. R. Bull. Soc. chim. Beograd., **34**, 1969, p. 203
70. Kordesch, K. V. Abh. Saechs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Nat. Kl, **49**, 1970, p 47
71. Lucesoli D. și Degobert, P. Rev. Inst. franc. Pétrole, **25**, 1970, p. 1204
72. Lucesoli, D. Rev. Inst. franc. Pétrole, **25**, 1970, 1037
73. Mrha J. și Jindra, J. Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 1969, p. 24
74. Mrha J. și Velstich W. Anh. Saechs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Nat.Kl. **49**, 1968 p. 71
75. Mrha, J. Musilova M. și Jindra, J. Coll. Czech. Chem. Comm., **36**, 1971, p. 638
76. Vatka J. Brevet cehoslovac. 148707, 15 May, 1973; C.A., **79**, 121282 1973.
77. Lucesoli, D. Rev. Inst. franc. Pétrole, **25**, 1970, p. 632
78. Degobert P. și Grehier, A. Rev. Gen. Therm., **9**, 1970, p. 817.
79. Kronenberg, M. L. J. Electroanalyt. Chem., **24**, 1969, p. 357
80. Lucesoli D. și Kochaniak, E. J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 975

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A SULFATULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITĂ ȘI GIPS

BREVET R.S.R. NR. 59695

În cazul procedeului de fabricare propus, dolomita și gipsul măcinate fin se introduc într-un reactor cu abur, la presiunea de 15—30 at, de unde rezultă carbonat de calciu sub formă de precipitat, care se îndepărtează prin filtrare, și o soluție de sulfat de magneziu lipsită de impurități. Avantajele procedeului constau în utilizarea unor materii prime ușor accesibile, în simplitatea tehnologiei și a instalației utilizate în evitarea folosirii acidului sulfuric.

Dosar nr. 66159 Int. cl.: C 01 F 5/40
Data înregistrării: 05.03.1971 Cl.: 12 m, 5/40
Data publicării: 15.12.1975

Autori:
Ing. Ștefan Kiss
Ing. Aurel Lazăr
Ing. Vasile Mînăscurtă
Ing. Ioan Suciu
Eugen Hopîrtan

Titular:
Combinatul de produse sodice-Ocna Mureș

GHERGHINA TUDORACHE
STELA LINCĂ
DOINA ALEXANDROV

Îndepărtarea mercurului din saramura epuizată

D.C. 661.418

The possibility of removing the mercury from the exhausted brine by means of indigenous and imported anionites of different types and basicities in the ROH and RC_1 forms has been studied.

Saramura epuizată provenită de la electrolizoarele cu catod de mercur conține ioni de calciu, de magneziu, de fier, de sulfat, care sînt impurități obișnuite, și de mercur dizolvat sub forma complexului solubil Na_2HgCl_4 (20—50 mg/l). După declorurare, resaturare și purificare, această saramură se reintroduce în celulele de electroliză.

În decursul operației de purificare, se constată pierderi însemnate de mercur la precipitare.

Saramura epuizată, ce conține compuși solubili toxici ai mercurului, constituie o sursă de poluare. În prezent, problema eliminării mercurului din saramura epuizată are o importanță deosebită, pe de o parte datorită faptului că mercurul este foarte scump, iar pe de altă parte din cauza toxicității ridicate a compușilor săi.

În literatura de specialitate sînt indicate unele procedee pentru eliminarea mercurului din saramura epuizată [1—4]; în ultimul timp au apărut și cîteva publicații referitoare la aplicarea schimbului ionic în această direcție [5—8].

Partea experimentală

În această lucrare, s-a studiat posibilitatea îndepărtării mercurului din saramura epuizată cu ajutorul anioniților indigeni și din import, de bazicități și tipuri diferite, în formele R—OH și R—Cl.

Caracteristicile anioniților cu care s-a lucrat sînt indicate în tabelul 1.

Rășinile anionice în stare gonflată au fost aduse la forma R—OH, prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu 1 N (3—4 vol. agent de regenerare/vol rășină), au fost spălate cu apă deionizată pînă la neutru și uscate la temperatura ambiantă, pînă la greutate constantă.

O parte din rășinile aduse în forma R—OH au fost trecute în forma R—Cl, prin tratare cu soluție de acid clorhidric 0,1 N. După aceea, s-au spălat cu apă deionizată pînă la neutru și s-au uscat în aer pînă la greutate constantă.

În vederea stabilirii condițiilor optime pentru reținerea mercurului din saramura epuizată, s-au efectuat determinări în condiții statice la temperaturi și la *p*H-uri diferite. Din rășinile anionice, în forma R—OH și R—Cl, s-a cîntărit la balanța analitică o anumită cantitate, care a fost introdusă în pahare conice cu dop rodat. Peste fiecare probă s-au adăugat cîte 100 ml saramură epuizată de compoziție cunoscută. Probele au fost lăsate să stea cu saramura timp de 72 ore, pentru atingerea stării de echilibru, fiind agitate periodic. După aceea, prin filtrare, s-a îndepărtat anionitul, iar în soluție s-a determinat cantitativ mercurul rămas, și prin diferență s-a aflat cantitatea de mercur care a fost reținută.

Determinările s-au efectuat la *p*H-ul saramurii la ieșirea din electrolizor (*p*H = 11,5) și la *p*H-ul saramurii la intrarea în electrolizor (*p*H = 7,5). S-a lucrat pentru *p*H = 11,5 la temperatura ambiantă și la o temperatură de 75°C, apropiată de cea a saramurii la ieșirea din electrolizor.

Pentru caracterizarea stării de echilibru în cazul îndepărtării mercurului din saramura epuizată prin schimb ionic în condiții statice, s-au calculat coefi-

Tabelul 1
CARACTERISTICILE GENERALE ALE ANIONIȚILOR

Denumirea	Caracterul chimic	Grupa activă	Structura	Capacitatea de schimb, mvol/g	Țara producătoare
Vionit AT_1	puternic bazic tip I	$-N(CH_3)_3OH$	gel	3,0—3,5	România
Vionit AS_1	slab bazic	$-NH(CH_3)_2OH$	gel	3,0—3,5	România
Vionit AT_2	puternic bazic tip II	$-N\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_4OH\end{matrix}\Big]OH$	gel	3,0—3,5	România
Vionit AT_{21}	puternic bazic tip II	$-N\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_4OH\end{matrix}\Big]OH$	macroporos	3,0—3,5	România
Kastel A_{300}	puternic bazic tip II	$-N\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_4OH\end{matrix}\Big]OH$	gel	3,2	Italia
Kastel A_{500}	puternic bazic tip I	$-N(CH_3)_3\,OH$	gel	3	Italia

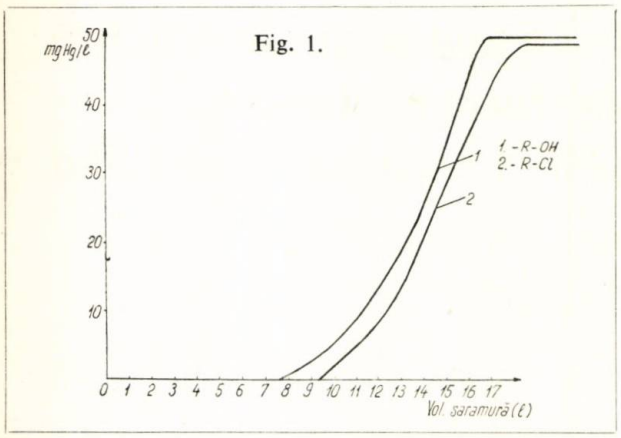


Fig. 1.

cienţii de repartiţie. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelele 2—4.

Din datele prezentate se constată că valorile coeficienţilor de repartiţie depind foarte mult de forma ionică a anionitului.

Pe anioniţii slab bazici şi puternic bazici tip II, coeficientul de repartiţie este mult mai mare pentru forma R—Cl, care corespunde la un grad de gonflare mai ridicat; pe răşinile anionice puternic bazice tip I, coeficienţii de repartiţie au cele mai mari valori în cazul formei R—OH.

Dintre răşinile anionice încercate, cea mai mare preferinţă faţă de anionul complex $HgCl_4^{2-}$ a manifestat-o anionitul Vionit AT_{21} cu structură macroporoasă, atît în forma R—OH, cît şi în forma R—Cl.

Din tabelele 3 şi 4, se observă că valorile coeficienţilor de repartiţie sînt mai mari pentru *p*H-ul şi temperatura saramurii epuizate la ieşirea din electrolizor.

Pe răşina macroporoasă Vionit AT_{21}, care s-a comportat cel mai bine în condiţii statice, s-au făcut încercări şi în condiţii dinamice. Pentru aceasta s-au cîntărit probe de cîte 10 g din anionitul respectiv, în forma R—Cl şi R—OH, care în stare gonflată s-au introdus în coloane de sticlă cu diametrul de 1 cm şi cu înălţimea de 20 cm. Prin stratul de anionit s-a trecut saramura epuizată, cu un conţinut de 50 mg Hg/l, cu un debit de 5 cm^3/min.

Efluenţii s-au prins în fracţiuni de 100 cm^3 şi în fiecare fracţiune s-a determinat cantitativ mercurul şi s-a calculat gradul de reţinere.

Din figura 1, se constată că, lucrîndu-se în condiţii dinamice, mercurul se îndepărtează total din saramura epuizată, pînă la fracţiunea 90, pentru forma R—Cl, şi pînă la fracţiunea 70, pentru forma R—OH, ceea ce corespunde la 900, respectiv 700 volume de saramură purificată de un volum de anionit Vionit AT_{21}.

Eluarea mercurului reţinut prin schimb anionic din saramura epuizată se poate realiza cu acid clorhidric concentrat sau cu soluţii de sulfură de sodiu 2 N, atingîndu-se grade de eluare de peste 95%.

Tabelul 2

REŢINEREA MERCURULUI DIN SARAMURA EPUIZATĂ ÎN CONDIŢII STATICE (*p*H = 11,5; *t* = 26°C)

Denumirea anionitului	Forma ionică	Cantitatea, g	Hg reţinut, mg	Hg rămas în soluţie, mg	Coeficientul de repartiţie (φ)
Vionit AT_1	R—OH	1,0010	27,3976	0,8524	3303,50
	R—Cl	1,0008	25,4720	2,7780	912,00
Vionit AS_1	R—OH	1,0004	20,8490	7,4010	281,28
	R—Cl	1,0034	24,8930	3,3570	739,10
Vionit AT_2	R—OH	1,0036	25,8569	2,3931	1073,50
	R—Cl	1,0003	27,1490	1,1010	2444,05
Vionit AT_{21}	R—OH	1,0048	27,5676	0,6824	3976,90
	R—Cl	0,9986	28,1590	0,0910	8443,45
Kastel A_{333}	R—OH	1,0028	25,6781	2,5719	715,27
	R—Cl	1,0005	26,8300	1,4200	1889,71
Kastel A_{500}	R—OH	1,0010	25,4345	2,8155	912,00
	R—Cl	1,0003	25,9920	2,2620	114,38

Tabelul 3

REŢINEREA MERCURULUI DIN SARAMURA EPUIZATĂ ÎN CONDIŢII STATICE (*p*H = 7,5; *t* = 25°C)

Denumirea anionitului	Forma ionică	Cantitatea, g	Hg reţinut, mg	Hg rămas în soluţie, mg	Coeficientul de repartiţie (φ), mg
Vionit AT_1	R—OH	0,5066	32,0222	3,4778	1411,23
	R—Cl	0,5055	29,5848	6,9152	1493,98
Vionit AT_2	R—Cl	0,5067	32,2400	3,2600	1493,88
	R—OH	0,5026	31,9598	4,5402	1398,07
Vionit AT_{21}	R—OH	0,5057	32,2786	4,2214	1508,97
	R—Cl	0,5017	33,3980	3,1020	2140,88

Tabelul 4

REŢINEREA MERCURULUI DIN SARAMURA EPUIZATĂ ÎN CONDIŢII STATICE (*p*H = 11,5; *t* = 75°C)

Denumirea anionitului	Forma ionică	Cantitatea, g	Hg reţinut, mg	Hg rămas în soluţie, mg	Coeficientul de repartiţie, (φ)
Vionit AT_1	R—OH	0,5016	26,6290	1,6210	3271,48
	R—Cl	0,5032	25,9837	2,2663	2275,28
Vionit AT_2	R—OH	0,5049	26,8830	1,3670	2915,17
	R—Cl	0,5025	27,6430	0,6070	3309,68
Vionit AT_{21}	R—OH	0,5015	25,1700	3,0800	3890,42
	R—Cl	0,5044	22,1500	6,1000	9033,66

Concluzii

Mercurul din saramura epuizată se îndepărtează total prin schimb ionic, în special cu ajutorul anioniţilor puternic bazici de tip II, cu structură macroporoasă, în forma R—Cl.

Procedeul este eficient datorită faptului că pînă la străpungere se trec 700—900 vol. saramură epuizată/vol. anionit.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. 3039865, 19 iunie 1962.
2. * * * Brevet britanic 1154420, 11 iunie 1962.
3. * * * Brevet R.F.G. 2210759, 5 martie 1972.
4. * * * Brevet R.F.G. 2122415, 16 noiembrie 1972.
5. * * * Brevet Belgia 623869, 22 octombrie 1962.
6. * * * Brevet R.S.C. 91138, 28 noiembrie 1958.
7. * * * Brevet S.U.A. 3085859, 16 aprilie 1963.
8. Taracovskaia, I. A., Kanonciuk, T. I. şi Pestricova, N.I. J. Prik. Himii, XL III, nr. 12, 1970, p. 987

RADU Z. TUDOSE
VIORICA NICU

Transfer de masă și de căldură însoțit de reacție chimică necatalitică în sisteme solid-fluid

I. Modelarea proceselor

D.C. 66.023/.024:001.57

The modelling of mass- and heat transfer processes accompanied by a non-catalytical chemical reaction in solid-fluid systems has been synthetized. For the internal diffusion, one presents the structural models of porous solids which, on the basis of capillary diffusion equations are used for predicting the internal diffusion flows. Well elucidated is the case of heterogenous non-catalytical reactions which take place without thermic effect when it is possible to establish a priori the model (general, heterogenous or homogenous) followed by the reaction in the situation in which a fluid reacts with a solid in form of a plate. As concerns the heterogenous chemical reactions, accompanied by thermic effect as well as the heat transfer accompanied by chemical reaction (thermic decomposition processes) only the heterogenous model is presented.

Reacțiile necatalitice solid-fluid sînt frecvent întîlnite în industria chimică și metalurgică. Gazificarea cărbunelui, calcinarea minereurilor, reducerea oxidului de fier, oxidarea fierului cu ajutorul aburului, combustia carburanților, regenerarea catalizatorilor, separarea unor compuși cu ajutorul schimbătorilor de ioni sînt numai cîteva exemple. Toate aceste reacții sînt însoțite de transfer de masă și, eventual, de transfer de căldură. Un alt grup de reacții însoțite de transfer de căldură și uneori și de transfer de masă sînt cele de descompunere termică a carbonaților, bicarbonaților, substanțelor organice etc.

Procesele elementare care stau la baza unei reacții dintre un solid și un component conținut de o fază fluidă, atunci cînd aceasta nu este însoțită de efect termic, sînt: difuziunea externă caracterizată prin coeficienți individuali de transfer de masă, difuziunea internă caracterizată prin coeficienți efectivi de difuziune și reacția chimică, caracterizată prin constanta vitezei de reacție și ordinul reacției. Cînd reacția este însoțită de efect termic, procesele elementare anterioare li se alătură și transferul de căldură. Nu în puține cazuri procesele fizice—transferul de masă și de căldură—sînt trepte determinante care influențează hotărîtor viteza de desfășurare a reacției. Este necesară, deci, cunoașterea aprofundată a tuturor fenomenelor care intervin în proces.

Abordarea teoretică a reacțiilor necatalitice eterogene prezintă un oarecare grad de dificultate datorită complexității proceselor și a relațiilor complicate ale vitezelor de transfer de masă și de energie. Scopul acestor note este de a prezenta într-o formă restrînsă stadiul actual al cercetărilor pe plan mondial în domeniul reacțiilor eterogene necatalitice solid-fluid și contribuția autorilor.

Transferul de masă prin filmul-limită exterior este un proces cunoscut; pentru determinarea coeficienților individuali de transfer de masă sînt date relații criteriale [1].

1. Modelarea difuziunii interne

Difuziunea într-un solid poros este un proces complex. Cîteva mecanisme de transport incluzînd difuziunea moleculară, difuziunea Knudsen, curgerea vîscoasă și prin alunecare, precum și migrarea de suprafață pot contribui la fluxul gazului prin porii solidului.

Structura poroasă a solidelor fiind foarte complexă, relația dintre structură și fluxuri nu este ușor de conturat. Ca urmare, cele mai multe modele pentru prognoza difuziunii și curgerii gazelor prin solide poroase sînt bazate pe teorii ale difuziunii și curgerii prin capilare.

Difuziunea prin capilare. Fluxul de masă printr-o capilară (de rază r și lungime L), atunci cînd presiunea la capete este egală ($P_o = P_L$), este de natură difuzională și poate implica difuziune Knudsen, difuziune moleculară obișnuită și migrare de suprafață. Ultima are loc cînd gazele care difuzează sînt adsorbite într-un strat mobil; în tratarea care urmează ea se va considera neglijabilă.

Difuziunea Knudsen, la care viteza de transport a moleculelor celor două gaze A și B este guvernată numai de ciocnirile cu peretele capilarei, pare să fie dominantă calitativ pentru valori ale numărului Knudsen (r/λ) mai mici de 0,01 [2]. Fluxul de difuziune este dat de relația:

$$N_A = - D_{KA} \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} \tag{1}$$

unde coeficientul de difuziune Knudsen este:

$$D_{KA} = \frac{2}{3} r \left(\frac{8\,\mathrm{R}T}{\pi M_A} \right)^{1/2} \tag{2}$$

În domeniul de difuziune moleculară, rezistența la difuziune se datorește ciocnirilor dintre molecule, și nu ciocnirilor dintre molecule și perete. Difuziunea moleculară predomină la numere Knudsen mai mari decît circa 10, iar fluxul speciei A este dat de:

$$N_A = - D_{AB} \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z} + X_A (N_A + N_B) \tag{3}$$

Coeficientul de difuziune moleculară D_{AB} este independent de dimensiunea capilarei, și din teoria cinetică, pentru gaze nepolare [3], se poate găsi următoarea expresie pentru D_{AB}:

$$D_{AB} = \frac{1{,}858.10^3\, T^{3/2}}{P\, \sigma_{AB}^2\, \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \tag{4}$$

Ecuațiile (1) și (3) pot fi ușor integrate în regim staționar [2].

În regiunea de tranziție dintre cele două tipuri de difuziune ($0{,}01 \leqslant N_{Kn} \leqslant 10$) [4], pentru un sistem deschis izoterm și izobar, ecuația pentru fluxul unui component dintr-un sistem binar gazos A—B este:

$$N_A = - \frac{D_{NA}\, P}{\mathrm{R}T} \frac{\mathrm{d}X_A}{\mathrm{d}z} \tag{5}$$

unde:

$$D_{NA} = \frac{1}{\frac{1-\alpha X_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}} \text{ și } \alpha = 1 + N_B/N_A \quad (6)$$

Integrarea ecuației (5) în regim staționar cu condițiile-limită corespunzătoare va da pentru fluxul de difuziune în domeniul de tranziție expresia:

$$N_A = \frac{D_{AB}\,P}{\alpha R\,TL} \ln \frac{1 - \alpha\, X_{AL} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha\, X_{A0} + D_{AB}/D_{KA}} \quad (7)$$

Pentru un sistem binar în domeniul de tranziție [5], valoarea locală a coeficientului de difuziune efectiv este definită ca:

$$N_A = -\frac{D_e\,P}{RT(1-\alpha X_A)} \frac{dX_A}{dz} \quad (8)$$

Integrarea ecuației (8) pe toată lungimea capilarei în regim staționar dă:

$$N_A = \frac{D_e\,P}{\alpha R\,TL} \ln \frac{1 - \alpha X_{AL}}{1 - \alpha X_{Ao}} \quad (9)$$

Eliminînd N_A între ecuațiile (7) și (9) se obține expresia teoretică a valorii integrale a coeficientului efectiv de difuziune D_e:

$$D_e = \frac{D_{AB}}{\ln \frac{1 - \alpha X_{AL}}{1 - \alpha X_{Ao}}} \ln \frac{1 - \alpha X_{AL} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha X_{Ao} + D_{AB}/D_{KA}} \quad (10)$$

Pentru raportul de flux teoretic al unui amestec binar într-un sistem desehis pentru toate trei regiunile de difuziune a fost dedusă următoarea ecuație [6–8]:

$$\frac{N_A}{N_B} = -\left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2} \quad (11)$$

Modelarea mediilor poroase. Pe baza capilarelor au fost propuse modele structurale relativ simple pentru solide poroase.

Cel mai simplu model pentru difuziunea într-un solid poros este poate acela care reprezintă transportul ca avînd loc într-un număr de capilare paralele care au aceeași dimensiune — modelul de por paralel. Așa cum a propus Wheeler [9], modelul sugerează faptul că fluxul ar fi dat de:

$$N_{AS} = n\pi r^2 \frac{L}{L_e} N_A \quad (12)$$

în care N_A este fluxul molar în fiecare capilară. Porozitatea solidului, ε, fiind $n\pi r^2 L_e/L$, ecuația (12) devine:

$$N_{AS} = \varepsilon \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 N_A \quad (13)$$

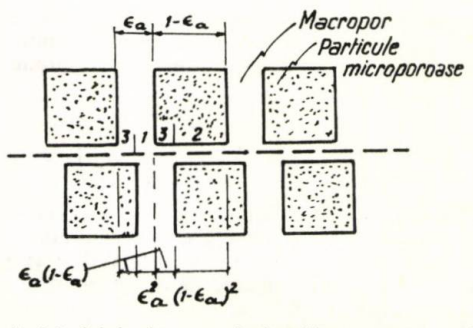


Fig. 1. Modelul de por întîmplător pentru solide bimodale

Forma ecuației (13) în multe cazuri a fost păstrată și fluxul a fost exprimat ca [10]:

$$N_{AS} = \frac{\varepsilon}{\gamma} N_A \quad (14)$$

Tortuozitatea și porozitatea se pot determina din date experimentale. Modelul de por paralel a fost adaptat pentru a lua în considerație variația dimensiunilor porilor prin considerarea funcțiilor de distribuție a dimensiunilor [4].

Wakao și Smith [12] arată că multe solide poroase sînt materiale tabletate preparate prin comprimarea particulelor pulverulente care sînt ele însele poroase. Astfel, particula care rezultă poate avea o structură poroasă bimodală care constă din micropori (pori în interiorul particulelor) și macropori (spații între particule) — modelul de por întîmplător. Transportul de masă în sistem va fi o combinație a difuziunii prin macro- și micropori, relația dintre ele depinzînd de densitatea volumetrică. Autorii reprezintă sistemul așa cum se arată în figura 1 și consideră că difuziunea prin solid poate decurge pe trei căi paralele: 1) prin macropori de rază medie $\overline{r_a}$; 2) prin micropori de rază medie $\overline{r_i}$ și 3) prin macropori și micropori în serie.

Macroporilor le este asociată o fracțiune de goluri ε_a și microporilor o fracțiune de goluri ε_i. Corespunzător pentru cele trei mecanisme ariile pentru fluxul de difuziune sînt: 1) ε_a^2, 2) $(1-\varepsilon_a)$ și 3)^2 $1 - \varepsilon_a^2 - (1-\varepsilon_a)^2 = 2\varepsilon_a(1-\varepsilon_a)$. Aplicînd ecuația pentru fluxul de difuziune într-o capilară în regiunea de tranziție — ecuația (5) — la modelul din figura 1 și însumînd contribuțiile la transferul de masă ale componentului A, pentru fiecare din cele trei mecanisme, se obține pentru fluxul de difuziune ecuația:

$$N_{AS} = \underbrace{-\varepsilon_a^2 D_a \frac{P}{RT}\frac{dX_A}{dz}}_{\text{mecanism 1}} \underbrace{-(1-\varepsilon_a)^2 D_i \frac{P}{RT}\frac{dX_A}{dz}}_{\text{mecanism 2}} - \underbrace{2\varepsilon_a(1-\varepsilon_a)\frac{2}{\frac{1}{D_a}+\frac{1}{D_i}}\frac{P}{RT}\frac{dX_A}{dz}}_{\text{mecanism 3}} \quad (15)$$

unde:

$$D_a = \frac{D_{AB}}{(1-\alpha X_A) + D_{AB}/D_{KAa}}$$

$$D_i = \frac{D_{AB}\varepsilon_i^2/(1-\varepsilon_a)^2}{(1-\alpha X_A) + D_{AB}/D_{KAi}}$$

Un model de por întîmplător asemănător este prezentat de Shimizu și colaboratorii [13].

Pentru prezicerea vitezei de difuziune pe baza modelului de por întîmplător, sînt necesare date de distribuție a dimensiunilor porilor, curbele de distribuție prezentînd în acest caz două vîrfuri bine definite, corespunzătoare unul macroporilor și al doilea microporilor. Cunningham și Geankoplis [14] au dat ecuația pentru un mediu trimodal format dintr-un micropor în particula de pulbere individuală și doi macropori în regiunea înconjurătoare a particulelor.

Modelul de „gaz prăfuit" [6,15,16] consideră mediul poros ca o colecție de particule sferice mari-particule de praf imersate într-un mediu gazos de-a lungul căruia trebuie să difuzeze moleculele de gaz. Se consideră apoi aceste particule mari drept molecule gigantice, care formează numai un alt component al amestecului gazos multicomponent, care poate fi tratat prin metodele teoriei cinetice clasice.

Fluxul de difuziune al unui gaz în mediu poros, în domeniul de tranziție și condiții izobare și izoterme este, conform acestui model, dat de o ecuație de forma:

$$N_{AS} = \frac{D_{ABef}P}{\alpha RLT} \ln \frac{1 - \alpha X_{AL} + D_{ABef}/D_{KAef}}{1 - \alpha X_{Ao} + D_{ABef}/D_{KAef}} \quad (16)$$

Tabelul 1

MODELAREA MATEMATICĂ A TRANSFERULUI DE MASĂ ÎNSOȚIT DE REACȚIE CHIMICĂ NECATALITICĂ (H = 0)

Stadiul	Zona	Coordonate	Ecuații pentru model — general	omogen	eterogen
0	1	2	3	4	5

Formarea zonei de reacție

Zona de reacție

Coordonate sferice

Ecuația:

$$\frac{d^2C_{Ar}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_{Ar}}{dr} - \frac{ak_r C_{Bo}}{D_{Ar}} C_{Ar} = 0 \qquad (21)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -k_1 C_{Bo} C_{Ar} \qquad (22)$$

Condiții-limită:

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{dC_{Ar}}{dr} = k_{tA}(C_{Ao} - C_{Ar}) & \text{pentru } r = R \\ C_{Ar} = 0 & \text{pentru } r = r_m \end{cases} \qquad (23)$$

$$\begin{cases} C_B = C_{Bo} & \text{pentru } t = 0, \quad \text{și} \quad r = R \\ C_B = 0 & \text{pentru } t = t_1 \quad \text{și} \quad r = R \end{cases} \qquad (24)$$

$$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{K_{Sh,r}}\left\{K_{Ti,r}\coth h\left[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)\right] - 1\right\}} \cdot \frac{\sin h\left[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)\right]}{\sin h\left[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)\right]} \qquad (25)$$

$$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\sin h\left[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)\right]}{\lambda \sin h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right)} \quad \text{(la sfîrșitul stadiului)} \qquad (26)$$

$$\tau_{v1} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}\left[K_{Ti,r}\coth h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right) - 1\right] \qquad (27)$$

$$X = (1-\lambda_r)^2 + \frac{3}{(K_{Ti,r})^2}\left[K_{Ti,r}\coth h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right) - \frac{K_{Ti,r}(1-\lambda_r)}{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right)} - 1\right] \qquad (28)$$

Ecuația (21) și (22)

Condiții-limită:

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{dC_{Ar}}{dr} = k_{tA}(C_{Ao} - C_{Ar}) & \text{pentru } r = R \\ \dfrac{dC_{Ar}}{dr} = 0 & \text{pentru } r = 0 \end{cases} \qquad (23a)$$

$$C_B = C_{Bo} \qquad \text{pentru } t = 0 \qquad (24a)$$

$$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{K_{Sh,r}}\left(K_{Ti,r}\coth h\, K_{Ti,r} - 1\right)} \cdot \frac{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda\right)}{\lambda \sin h\, K_{Ti,r}} \qquad (25a)$$

$$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda\right)}{\sin h\, K_{Ti,r}} \qquad (26a)$$

$$\tau_{v1} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}\left(K_{Ti,r}\coth h\, K_{Ti,r} - 1\right) \qquad (27a)$$

$$X = \frac{3}{(K_{Ti,r})^2}\left(K_{Ti,r}\coth h\, K_{Ti,r} - 1\right) \qquad (28a)$$

Coordonate rectangulare

Ecuația:

$$\frac{d^2C_{Ar}}{dl^2} - \frac{ak_v C_{Bo}}{D_{Ar}} C_{Ar} = 0 \qquad (29)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -k_v C_{Bo} C_{Ar} \qquad (30)$$

Condiții-limită:

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{dC_{Ar}}{dl} = k_{tA}(C_{Ao} - C_{Ar}) & \text{pentru } l = L \\ C_{Ar} = 0 & \text{pentru } l = l_m \end{cases} \qquad (31)$$

$$\begin{cases} C_B = C_{Bo} & \text{pentru } l = 0 \quad \text{și} \quad l = L \\ C_B = 0 & \text{pentru } l = t_1 \quad \text{și} \quad l = L \end{cases} \qquad (32)$$

$$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{K_{Sh,r}} K_{Ti,r}\coth h\left[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)\right]} \cdot \frac{\sin h\left[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)\right]}{\sin h\left[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)\right]} \qquad (33)$$

$$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\sin h\left[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)\right]}{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right)} \quad \text{(la sfîrșitul stadiului)} \qquad (34)$$

$$\tau_{v_1} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}} K_{Ti,r}\coth h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right) \qquad (35)$$

$$X = (1-\lambda_r) + \frac{1}{K_{Ti,r}\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right)}\left[\coth h\left(K_{Ti,r}\lambda_r\right) - 1\right] \qquad (36)$$

Ecuația (29) și (30)

Condiții-limită:

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{dC_{Ar}}{dl} = k_{tA}(C_{Ao} - C_{Ar}) & \text{pentru } l = L \\ \dfrac{dC_{Ar}}{dl} = 0 & \text{pentru } l = 0 \end{cases} \qquad (31a)$$

$$C_B = C_{Bo} \text{ la } t = 0 \qquad (32a)$$

$$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{K_{Sh,r}} K_{Ti,r}\coth h\, K_{Ti,r}} \cdot \frac{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda\right)}{\sin h K_{Ti,r}} \qquad (33a)$$

$$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\sin h\left(K_{Ti,r}\lambda\right)}{\sin h\, K_{Ti,r}} \qquad (34a)$$

$$\tau_{v_1} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}} K_{Ti,r}\coth h\, K_{Ti,r} \qquad (35a)$$

$$X = \frac{1}{K_{Ti,r}\sin h\, K_{Ti,r}}\left(\coth h\, K_{Ti,r} - 1\right) \qquad (36a)$$

Zona cenușe

Ecuația:

$$\frac{d^2C_{Ac}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_{Ac}}{dr} = 0 \quad \text{pentru } r_c < r < R \qquad (37)$$

Condiții-limită:

$$\begin{cases} D_{Ac}\dfrac{dC_{Ac}}{dr} = k_{tA}(C_{Ao} - C_{Ac}) & \text{pentru } r = R \\ C_{Ac} = C_{Arc} & \text{pentru } r = r_c \end{cases} \qquad (38)$$

Ecuația (37); Condiții-limită:

$$\left.\begin{array}{l} D_{Ac}\left(\dfrac{dC_{Ac}}{dr}\right)_R = k_{tA}(C_{A0} - C_{As}) \\ D_{Ac}\left(\dfrac{dC_{Ac}}{dr}\right)_{r_c} = ak_s C_{Bo} C_{Arc} \\ -D_{Ar}\left(\dfrac{dC_{Ac}}{dr}\right)_{r_c} = aC_{Bo}\dfrac{dr_c}{dt} \end{array}\right\} \qquad (38b)$$

→

Tabelul 1 (continuare)

0	1	2	3	4	5
Deplasarea zonei de reacție	reacție cenușă	sferice	$\frac{C_{Ac}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} \frac{\lambda c}{\lambda} \frac{1-\lambda+\lambda/K_{Sh,c}}{1-\lambda_c+\lambda_c/K_{Sh,c}} + \frac{1-\lambda_c/\lambda}{1-\lambda_c+\lambda_c/K_{Sh,c}}$ (39)		$\frac{C_{Ao}}{C_{Ac}} = \frac{\left(1+\frac{D_{Ac}}{ak_s C_{Bo} r_c}\right)\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{(1+D_{Ac}/ak_s C_{Bo} r_c)(1/r_c) - (1-D_{Ac}/k_{tA} R)(1/R)}$ (39b)
			Ecuația (21) pentru $r_m < r < r_c$ Condiții-limită $\begin{cases} C_{Ar} = 0 & \text{pentru } r = r_m \\ C_{Ar} = C_{Arc} & \text{pentru } r = r_c \\ D_{Ar}\frac{dC_{Ar}}{dr} = D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{dr} \end{cases}$ (40) $\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} \frac{\lambda_c \sin h\,[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$ (41) $\frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1+\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1-\lambda_c+\frac{\lambda_c}{K_{Sh,c}}\right)\{K_{Ti,r}\lambda_c \cot h[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)]-1\}}$ (42) $\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\lambda_c \sin h\,[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$ (43) $\tau_{v2} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}[K_{Ti,r}\cot h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)-1] + \left(1-\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\ln\lambda_r + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}(1-\lambda_r)$ (44) $\left\{\left[\frac{1+\lambda_r}{2}\left(1-\frac{1}{K_{Sh,c}}\right)-1\right]K_{Ti,r}\cot h\,(K_{Ti,r}\lambda_r) - \left(1-\frac{1}{K_{Sh,c}}\right)\right\}$ (45) $X = 1 - \left[\lambda_c^3 - (\lambda_c-\lambda_r)^3 + \frac{3\lambda_c}{K^2_{Ti,r}}\right]K_{Ti,r}\lambda_c \cot h\,(K_{Ti,r}\lambda_r) - \frac{K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_r)}{\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$		$\delta_r = O$ C_B/C_{Bo} scade brusc de la 1 la zero. $\tau_{v2} = 1-\lambda_c + \frac{K^2_{Ti,c}}{2R}(1-\lambda_c^2) + \frac{K^2_{Ti,c}}{3R}\left(\frac{1}{K_{Sh,c}}-1\right)(1-\lambda^3{}_c)$ (44b) $X = 1-\lambda_c^3$ (45b)
	reacție cenușă	rectangulare	Ecuația: $\frac{d^2C_{Ac}}{dl^2} = 0$ pentru $l_c < l < L$ (46) Condiții-limită: $\begin{cases} D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{dl} = k_{tA}(C_{Ao}-C_{Ac}) & \text{pentru } l = L \\ C_{Ac} = C_{Arc} & \text{pentru } l = l_c \end{cases}$ (47) $\frac{C_{Ac}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} \frac{1-\lambda+1/K_{Sh,c}}{1-\lambda_c+1/K_{Sh,c}} + \frac{\lambda-\lambda_c}{1-\lambda_c+1/K_{Sh,c}}$ (48)		$\frac{C_{Ac}}{C_{Ao}} = \frac{\frac{1}{K^2_{Ti,c}\lambda_c} + \frac{\lambda}{\lambda_c} - 1}{\frac{L}{K^2_{Ti,c}\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_c} + \frac{L}{K_{Sh,c}} - 1}$ (48b)
	reacție	rectangulare	Ecuația (29); Condiții-limită: $\begin{cases} C_{Ar} = 0 \text{ pentru } l = l_m \\ C_{Ar} = C_{Arc} \text{ ptr. } l = l_c \\ D_{Ar}\frac{dC_{Ar}}{d\lambda} = D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{d\lambda} \end{cases}$ (49) $\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} \frac{\sin h[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$ (50) $\frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1+\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}K_{Ti,r}\left(1-\lambda_c+\frac{1}{K_{Sh,c}}\right)\cot h\,[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)]}$ (51) $\frac{C_B}{C_{Bo}} = \frac{\sin h\,[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_c)]}{\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$ (52) $\tau_{v2} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}K_{Ti,r}\coth(K_{Ti,r}\lambda_r) + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}(1-\lambda_r)\cdot$ (53) $\cdot\left[\frac{1}{K^2_{Ti,r}\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\cot h^2(K_{Ti,r}\lambda_r)} + \frac{1}{K_{Sh,c}} + \frac{1-\lambda_r}{2}\right]K^2_{Ti,r}\cot h^2(K_{Ti,r}\lambda_r)$ $X = 1-(\lambda_c-\lambda_m) + \frac{\cos h\,[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)]-1}{K_{Ti,r}\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}$ (54)		$\delta_r = 0$ $\tau_{v2} = \frac{K^2_{Ti,c}}{2L}(1-\lambda_c^2) - \frac{K^2_{Ti,c}}{L}\left(1+\frac{1}{K_{Sh,c}}\right)(1-\lambda_c) - (1-\lambda_c)$ (53b) $X = 1-\lambda_c$ (54b)

0	1	2	3	4	5
Dispariția zonei de reacție	cenușă	sferice	Ecuația (37); Condiții-limită (38); C_{Ac}/C_{Ao} – ecuația (39)	Ecuații identice cu modelul general	
	reacție		Ecuația (21); Condiții-limită: $$\begin{cases} \frac{dC_{Ar}}{dr} = 0 \text{ la } r = 0 \\ C_{Ar} = C_{Arc} \text{ la } r = r_c \\ D_{Ar}\frac{dC_{Ar}}{d_r} = D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{dr} \end{cases} \quad (55)$$ $$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}}\frac{\lambda_c}{\lambda}\frac{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda)}{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c)} \quad (56)$$ $$\frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left[1 - \lambda_c + \frac{\lambda_c}{K_{Sh,c}}\right][K_{Ti,r}\,\lambda_c \operatorname{cont} h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c) - 1]} \quad (57)$$ $$\tau_{v3} = 1 + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\ln\frac{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r)}{K_{Ti,r}} + \frac{1}{2}\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \frac{1}{K_{Sh,c}}\right)(\lambda_r^2 - 1)\,K_{Ti,r'} - \quad (59)$$ $$- \cot h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r) + \frac{K_{Ti\,r}^2\,\lambda_r^2}{6}\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left[3 - 2\,\lambda_r + \frac{2\lambda_r}{K_{Sh,c}}\right]$$ $$X = 1 - \lambda_c^2 + \frac{3\lambda_c}{K_{Ti,r}^2}[K_{Ti,r}\lambda_c \cot h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c) - 1] \quad (60)$$	Ecuații identice cu modelul general $$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\lambda_c \operatorname{si\,n\,h}\,(K_{Ti,r}\,\lambda)}{\lambda \sin h\,(K_{Ti,\,r}\,\lambda_c)} \quad (58)$$ $$\tau_{v3} = 1 + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\ln\frac{\sin hK_{Ti,r}}{K_{Ti,r}} + \frac{K_{Ti,c}}{6}\left(1 + \frac{2}{K_{Sh,r}}\right) \quad (59a)$$ identic cu modelul general	
	cenușă		Ecuația (37); Condiții-limită (47) C_{Ac}/C_{Ao} ecuatia (48)		
	reacție	rectangulare	Ecuația (29) Condiții-limită: $$\begin{cases} \frac{dC_{Ar}}{dl} = 0 \quad \text{pentru } l = 0 \\ C_{Ar} = C_{Arc} \quad \text{pentru } l = l_c \\ D_{Ar}\frac{dC_{Ar}}{d\lambda} = D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{d\lambda} \end{cases} \quad (61)$$ $$\frac{C_{Ar}}{C_{Ao}} = \frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} \cdot \frac{\cos h\,(K_{Ti,r}\,\lambda)}{\cos h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c)} \quad (62)$$ $$\frac{C_{Arc}}{C_{Ao}} = \frac{1}{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \lambda_c + \frac{1}{K_{Sh,c}}\right)K_{Ti,r}\,th\,(KT_{i,r}\,\lambda_c)} \quad (63)$$ $$\frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda)}{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c)} \quad (64)$$ $$\tau_{v3} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}K_{Ti,r}\cot h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r) + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}(1 - \lambda_r)\left[\frac{1}{K_{Ti,r}^2\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\cot h^2\,(K_{Ti,r}\lambda_r)} + \right.$$ $$\left. + \frac{1}{K_{Sh,c}} + \frac{1 - \lambda_r}{2}\right]K_{Ti,r}^2\cot h^2\,(K_{Ti,r}\,\lambda) +$$ $$\left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\left[\frac{2}{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r)}\operatorname{arc\,tg}\left(th\frac{K_{Ti,r}\,\lambda_r}{2} + \ln\cos h\,(K_{Ti,r}\lambda_r)\right) - \right. \quad (65)$$ $$- \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}K_{Ti,r}\cot h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r)\left(1 - \lambda_r + \frac{1}{K_{Sh,c}}\right) +$$ $$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}K_{Ti,r}^2\,\lambda_r\left(1 - \frac{\lambda_r}{2} + \frac{1}{K_{Sh,c}}\right) + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}K_{Ti,r}\left(1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}\right)\frac{1}{\sin h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_r)}$$ $$X = 1 - \lambda_c + \frac{1}{K_{Ti,r}\sin h\,(K_{Ti,r}\lambda_c)}[\cos h\,(K_{Ti,r}\,\lambda_c) - 1] \quad (66)$$	Ecuații identice cu modelul general $$\tau_{v_3} = 1 + \frac{1}{K_{Sh,r}}K_{Ti,r}\cot h\,K_{Ti\,r} + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right) \quad (65a)$$ $$\left[\frac{2}{\sin h\,K_{Ti,r}}\operatorname{arc\,tg}\left(th\frac{K_{Ti,r)}}{2}\right) + \ln\cos h\,K_{Ti,r}\right] +$$ $$\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}K_{Ti,r}\left[\frac{1}{\sin h_{.}K_{Ti,r}}\left(1 + \frac{1}{K_{Sh,c}} - \frac{\cos h\,K_{Ti,r}}{K_{Sh,c}}\right) + K_{Ti,r}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{K_{Sh,c}}\right)\right]$$ X – ecuația (66)	

Coeficienţii de difuziune efectivi sînt corelaţi cu cei de difuziune printr-o capilară cilindrică cu ajutorul relaţiilor:

$$D_{ABef} = \frac{\varepsilon}{\gamma_D} D_{AB} \text{ şi } D_{KAef} = \frac{\varepsilon}{\gamma_K} D_{KA} \qquad (17)$$

Ecuaţia (16) este cunoscută în literatură sub numele de ecuaţia de difuziune a gazului prăfuit şi ea converge către expresia pentru difuziune Knudsen sau normală cînd presiunea devine foarte mică sau, respectiv, foarte mare.

Un model mai puţin utilizat — modelul de por convergent-divergent [17] — reprezintă întregul volum al porului prin două canale aproximativ conice care sînt formate ele însele din segmente capilare cilindrice subţiri.

Pentru studiul difuziunii în solide poroase se pot utiliza trei metode experimentale: difuziune în stare staţionară, nestaţionară şi metoda chimică. Cea mai frecvent utilizată este difuziunea staţionară, în care o parte din solidul testat este plasată într-o celulă de difuziune între două curente de gaze de diferite compoziţii [18]. Concentraţiile curenţilor de gaz au fost determinate fie prin măsurători de conductivitate termică, fie prin cromatografie în gaze.

În literatură există un număr suficient de studii experimentale care furnizează date pentru o evaluare cel puţin preliminară a modelelor propuse pentru descrierea difuziunii prin medii poroase [5, 11, 12, 18].

Pentru a evalua rolul difuziunii interne în limitarea vitezei procesului de transformare chimică în reacţiile eterogene catalitice şi necatalitice solid-gaz poate fi măsurată viteza de difuziune fără reacţie pe particula solidă şi apoi calculat coeficientul de difuziune. Ipoteza convenţională este că acelaşi coeficient de difuziune se aplică şi la ecuaţiile diferenţiale pentru difuziune cu reacţie chimică, în aceleaşi condiţii de temperatură, presiune şi specii chimice.

2. Modelul granulei

Un mare număr de reacţii necatalitice solid-fluid, însoţite de transfer de masă şi, eventual, de transfer de căldură, au loc conform unei reacţii de tipul:

$$aA(g) + B(s) \rightarrow \text{produse} \pm \Delta H \qquad (18)$$

unde $0 \leqslant \Delta H < 0$.

O categorie de reacţii însoţite de transfer de căldură şi, uneori, de transfer de masă, din care fac parte descompunerile termice, vor avea forma:

$$B(s) \rightarrow S(s) + P(g) + \Delta H \qquad (19)$$

Mecanismul unor asemenea reacţii, complex datorită multitudinii proceselor ce intervin, este descris cu ajutorul unor modele, pe baza cărora s-a reuşit să se elaboreze o teorie unitară.

O reacţie chimică eterogenă poate avea loc între un reactant gazos ce difuzează în interiorul granulei, şi reactantul solid — ecuaţia (18). Cînd reacţia nu este însoţită de efect termic, procesele elementare ce intervin sînt difuziunea externă şi internă a reactantului gazos, reacţia chimică şi difuziunea produselor în sens invers. În situaţia în care reacţia are loc cu consum sau degajare de căldură, proceselor elementare anterioare li se asociază şi transferul de căldură. În alte cazuri, însă, faza gazoasă nu conţine un reactant — ecuaţia (19) —, ci are rolul de agent termic şi de mediu pentru antrenarea produselor gazoase de reacţie. Aici, procesului chimic îi este asociat procesul fizic de transfer de căldură extern şi intern.

În funcţie de raportul dintre vitezele proceselor elementare, mecanismul reacţiilor chimice necatalitice solid-gaz, care se desfăşoară într-o granulă, poate fi descris cu ajutorul mai multor modele. Anterior [19, 20] s-a elaborat un model general prin a cărui particularizare [21, 23] se ajunge la cele două modele cunoscute în literatură sub denumirea de modelul eterogen [24] şi modelul omogen [25, 26]. Au fost propuse, de asemenea, modele mixte [27] care ţin cont de modificarea mecanismului de desfăşurare a procesului, în timpul reacţiei, ca urmare a schimbării raportului între vitezele proceselor elementare. W e n şi colaboratorii au extins conceptul de factor de eficacitate [26] de la reacţiile catalitice şi au dezvoltat teoria reacţiilor necatalitice eterogene însoţite de efecte termice [28].

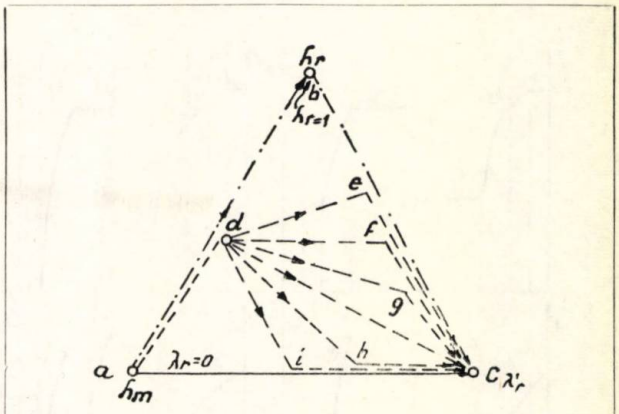


Fig. 2. Triunghiul zonelor într-o granulă care reacţionează cu un fluid.

Reacţiile de descompunere, la care transferul de căldură este unul dintre procesele elementare determinante, au fost studiate în vederea modelării pentru cazuri atît particulare [29—31], cît şi generale [32, 33].

Criteriul pentru caracterizarea modelului după care evoluează o reacţie chimică necatalitică solid-gaz este grosimea relativă a zonei de reacţie, $\lambda_r = \delta_r/R$, care depinde de proprie ăţile reactanţilor şi de condiţiile de desfăşurare a procesului [34, 35].

Suma grosimilor relative ale zonelor unei granule în reacţie este întotdeauna constantă şi egală cu unu. Interdependenţa dintre ele se poate reprezenta într-un triunghi echilateral, ale cărui vîrfuri reprezintă cazuri extreme, cînd granula conţine o singură zonă (fig. 2).

Sensul de desfăşurare al procesului este de la $\lambda_m = 1$ la $\lambda'_c = 1$, prin intermediul lui λ_r. Transformarea se poate efectua pe mai multe căi diferite, dintre care trei sînt mai importante: o transformare ce urmează linia ac conform modelului eterogen, a doua, conform modelului omogen, de-a lungul liniilor $\overline{ab}$ şi $\overline{bc}$, şi a treia, după modelul general, cea mai complexă şi care se desfăşoară în trei stadii, urmînd segmentele $\overline{ad}$, $\overline{df}$ şi $\overline{fc}$. Fiecare segment de dreaptă reprezintă un stadiu al reacţiei. Procesele ce decurg după celelalte linii punctate sînt descrise de modele denumite mixte.

Cînd rezistenţa reacţiei chimice este comparabilă cu rezistenţa la transferul intern de masă şi (sau) căldură, reacţia va avea loc într-o zonă cu grosimea $\delta_r (0 < \delta_r < R)$. În acest caz, procesul decurge în trei stadii, după modelul general (fig. 3).

În stadiul întîi — de formare a zonei de reacţie —, în granulă vor exista două zone: zona de reacţie şi zona miezului nereacţionat (fig. 3, Aa). În momentul în care conversia pe suprafaţa exterioară a granulei este totală, începe stadiul al doilea, de deplasare a zonei de reacţie. Granula va fi formată din zona de cenuşă, la exterior, zona de reacţie şi zona miezului nereacţionat, la centru (fig. 3, Ab). Stadiul al treilea — de dispariţie a zonei de reacţie — începe din momentul în care zona de reacţie atinge centrul granulei şi dispare miezul nereacţionat. În granulă vor exista numai zona de cenuşă şi zona de reacţie (fig. 3 Ac).

Procesele la care rezistenţa reacţiei chimice este mult mai mare decît rezistenţa la transferul intern (de masă sau de căldură) vor decurge după modelul omogen în două stadii, grosimea zonei de reacţie fiind egală cu raza granulei ($\delta_r = R$). În primul stadiu — de formare a zonei de reacţie — în granulă există o singură zonă. Stadiul al doilea — de dispariţie a zonei de reacţie — începe cînd concentraţia reactantului solid pe suprafaţa exterioară a granulei devine egală cu zero. În granulă vor coexista zona de cenuşă şi zona de reacţie.

Reacţiile necatalitice eterogene la care rezistenţa reacţiei chimice este mult mai mică decît rezistenţa la transferul de masă sau (şi) de căldură intern se desfăşoară după modelul eterogen într-un singur stadiu — stadiul de deplasare a zonei de reacţie. Grosimea zonei de reacţie este egală cu zero, reacţia decurge pe o suprafaţă, iar în granulă vor exista zona de cenuşă şi zona miezului nereacţionat separate de o interfaţă ce constituie zona de reacţie.

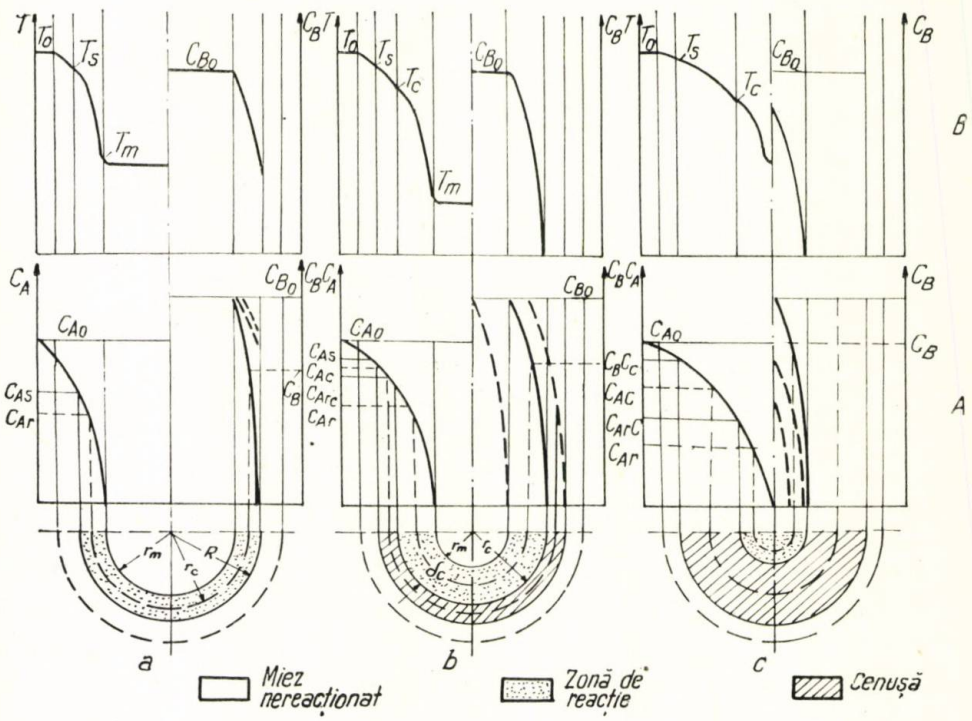


Fig. 3. Modelul general:
A — difuziune;
B — descompunere termică.

3. Transfer de masă însoțit de reacție chimică

În modelarea matematică a reacțiilor necatalitice solid-fluid s-au făcut cîteva ipoteze simplificatoare. Regimul se consideră cvasistaționar, ipoteză plauzibilă pentru cazul reactanților gazoși. Distribuția inițială a reactantului solid în granulă este considerată uniformă, și coeficienții de difuziune și de transfer de masă, constanți în timpul procesului. De asemenea, concentrația reactantului în masa fazei gazoase nu se schimbă în cursul procesului. Reacția considerată, dată de ecuația (18), este de ordinul zero, în raport cu reactantul solid, și de ordinul unu, în raport cu reactantul gazos:

$$r_A = ar_B = ak_i C_{Bo} C_A \tag{20}$$

Cazul $\Delta H = 0$

Ecuațiile diferențiale ale bilanțurilor reactanților se rezolvă pentru fiecare stadiu cu condițiile-limită specifice, obținîndu-se ecuații pentru profilul concentrației celor doi reactanți, pentru conversie și pentru timpul de reacție. Tabelul 1 este o sinteză a modelării matematice a reacțiilor chimice necatalitice solid-gaz fără efect termic.

Luîndu-se în considerație reacția unui reactant dintr-o granulă în formă de placă cu un reactant fluid, care se desfășoară conform modelului general, s-a putut calcula grosimea zonei de reacție pentru fiecare stadiu al procesului. Se introduce un grad superior de generalizare, considerîndu-se că zona de reacție se întinde nu pînă la nivelul la care concentrația reactantului gazos este zero, ci pînă la o valoare foarte mică a acesteia, C_{Am}, dar diferită de zero (fig. 4). În domeniul $C_A < C_{Am}$, viteza reacției chimice este extrem de mică.

Ideea de la care se pleacă în calcularea grosimii zonei de reacție în regim cvasistaționar și difuziune unidirecțională este următoarea: Se delimitează o suprafață la distanța l în interiorul zonei de reacție. Cantitatea de reactant gazos ce difuzează prin această suprafață va fi egală cu cantitatea de reactant consumată prin reacție în volumul zonei de reacție existent în spatele suprafeței considerate:

$$D_{Ar} \frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{\mathrm{d}r} A = r_A V \tag{67}$$

Ținînd cont de volumul din spatele suprafeței considerate $V = A(l - l_m)$ și de expresia vitezei de reacție — ecuația (20) — și separînd variabilele, se obține:

$$\int (l - l_m)\,\mathrm{d}l = \frac{L^2}{K_{Ti,\,r}^2} \int \frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{C_{Ar}} \tag{68}$$

Pentru primul stadiu al reacției limitele de integrare sînt l_m și L pentru distanța în direcția difuziunii și C_{Am} și C_{AL} pentru concentrație (fig. 4). La sfîrșitul stadiului, cînd $\lambda_r + \lambda_m = 1$, se obține pentru grosimea zonei de reacție:

$$\delta_r = \frac{L}{K_{Ti,\,r}^2} \sqrt{2 \ln \frac{C_{AL}}{C_{Am}}} \tag{69}$$

Profilul concentrației reactantului gazos, C_{AL}/C_{Ao}, la suprafața granulei, se obține din ecuația (25) pentru $\lambda = 1$. Acesta, înlocuit în ecuația (69), dă pentru grosimea zonei de reacție la sfîrșitul stadiului *I* o expresie de forma:

$$\delta_r^2 \frac{K_{Ti,\,r}^2}{L^2} = 2 \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Am}} \cdot \frac{1}{1 + \dfrac{1}{K_{Sh,r}/L} \dfrac{K_{Ti,\,r}}{L} \cot h \left(\dfrac{K_{Ti,\,r}}{L} \lambda_r \right)} \tag{70}$$

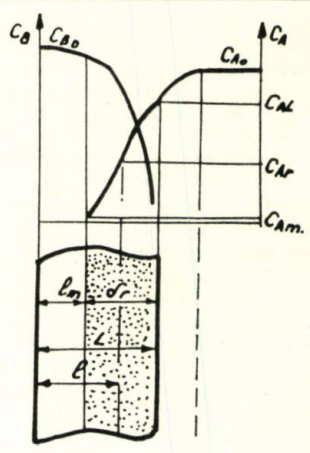


Fig. 4. Profilul concentrației reactanților în primul stadiu.

În condițiile corespunzătoare celui de-al doilea stadiu al reacției se obține, în mod asemănător, expresia grosimii zonei de reacție. Pentru cazurile cînd difuziunea prin straturile de cenușă este neglijabilă ($K_{Sh,\ c} \to \infty$), grosimea zonei de reacție este dată de relația:

$$\delta_r^2 \frac{K_{Ti,\ r}^2}{L^2} = 2 \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Am}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \delta_c \frac{K_{Ti,\ r}}{L} \cot h \left(\frac{K_{Ti,\ r}}{L} \delta_r \right)} \tag{71}$$

Ecuațiile (70) și (71) permit determinarea grosimii zonei de reacție la sfîrșitul stadiului I și în stadiul II, în funcție de proprietățile reactanților, în diferite condiții de desfășurare a procesului. Pe baza lor, figurile 5 și 6 ilustrează dependența grosimii zonei de reacție de comparatorul Thiele pentru valori mari ale raportului concentrațiilor.

Influența hotărîtoare asupra grosimii zonei de reacție o are valoarea comparatorului Thiele. Pe măsură ce viteza reacției chimice crește față de viteza de difuziune prin zona de reacție, grosimea zonei de reacție scade.

Valorile grosimii zonei de reacție la același raport $K_{Ti,\ r}/L$ pentru cele două stadii sînt foarte apropiate.

Cînd rezistența la difuziune a reactantului gazos în stratul-limită exterior este neglijabilă ($K_{Sh,\ r} \to \infty$), ecuația (70) se simplifică la:

$$\delta_r = \frac{L}{K_{Ti,\ r}} \sqrt{2 \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Am}}} \tag{72}$$

ecuație care are o formă mai simplă și poate servi la calcularea grosimii zonei de reacție. Pe baza ecuației (72), figura 7 reprezintă influența raportului concentrațiilor, C_{Ao}/C_{Am}, asupra grosimii zonei de reacție, la sfîrșitul stadiului I.

Grosimea zonei de reacție crește într-o mică măsură odată cu scăderea concentrației reactantului gazos C_{Am} la interfața dintre zona de reacție și miezul nereacționat. Pe un larg domeniu de variație a raportului dintre viteza reacției chimice și viteza de difuziune prin zona de reacție, pentru o creștere a raportului C_{Ao}/C_{Am} de la 100 la 1000, corespunde o creștere relativă a grosimii zonei de reacție de 20%.

Ținînd cont că o scădere de 100 ori a concentrației reactantului gazos duce la scăderea în aceeași măsură a vitezei reacției și că aportul la procesul global de transformare chimică a zonei în care $C_{Ar}/C_{Am} < 100$ este neînsemnat, se pot admite pentru raportul concentrațiilor C_{Ao}/C_{Am} valori cuprinse între 100 și 1000.

O consecință a celor discutate anterior este posibilitatea de calcul al grosimii zonei de reacție cu o precizie suficientă cu ajutorul relației (72), dacă se admite pentru raportul C_{Ao}/C_{Am} valori cuprinse între 100 și 1000.

Astfel, cunoscînd proprietățile reactanților, condițiile de desfășurare a procesului și dimensiunile solidului, se pot stabili anticipat modelul după care se poate desfășura un proces dat, precum și schimbările ce pot să apară în cursul lui.

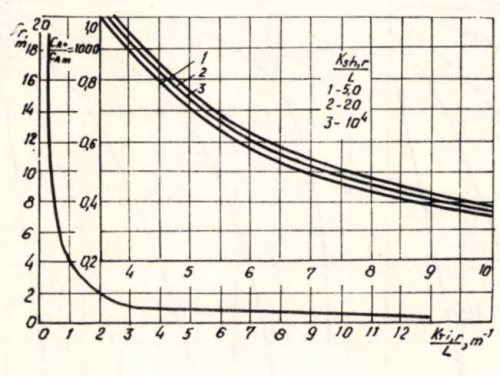


Fig. 5. Variația grosimii zonei de reacție la sfîrșitul stadiului I în funcție de $K_{Ti,r}/L$, pentru $C_{Ao}/C_{Am} = 1000$.

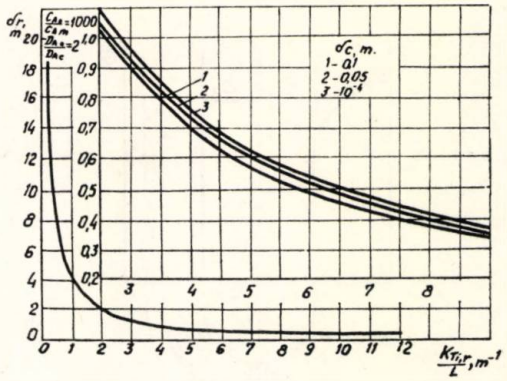


Fig. 6. Variația grosimii zonei de reacție în stadiul II, în funcție de $K_{Ti,r}/L$, la diferite valori ale grosimii zonei de cenușă pentru $C_{Ao}/C_{Am} = 1000$ și $D_{Ar}/D_{Ac} = 2$.

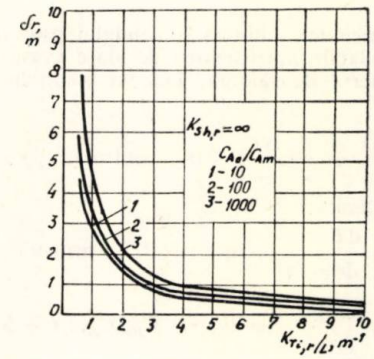


Fig. 7. Variația grosimii zonei de reacție la sfîrșitul stadiului I în funcție de $K_{Ti,r}/L$, la diferite valori ale raportului C_{Ao}/C_{Am} și la $K_{Sh,r} \to \infty$.

Cazul $\Delta H \neq 0$

Majoritatea studiilor asupra sistemelor de reacție necatalitice solid-fluid s-au limitat la condiții izoterme. Efectele termice în asemenea procese nu pot fi neglijate întotdeauna. Datorită multiplelor aplicații ale modelului eterogen [26, 36—54], discuția va fi axată în special pe acest model de tip particular. Reacția dată de ecuația (18) are loc pe suprafața miezului nereacționat cu o viteză $r_A = ak_s C_{Bo} C_{Arc}$.

Se reia ecuația diferențială a bilanțului de masă al reactantului gazos ce reacționează cu un reactant solid dintr-o particulă de dimensiune constantă, în condiții de stare cvasistaționară.

$$\frac{d^2 X_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX_A}{dr} = 0 \quad \text{pentru } r_c < r < R \tag{73}$$

Condițiile-limită sînt:

$$\begin{cases} (C_T D_{Ac})_{To} \left. \dfrac{dX_A}{dr} \right|_{r=R} = (k_{tA} C_T)_{To} (X_{Ao} - X_{As}) \text{ pentru } r = R \\ (C_T D_{Ac})_{To} \left. \dfrac{dX_A}{dr} \right|_{r=r_c} = ak_{s(T_c)}\ C_{Bo}\ C_{Arc} \text{ pentru } r = r_c \end{cases} \tag{74}$$

Considerînd dependența de temperatură a constantei vitezei de reacție de tip Arhenius și faptul că produsul $C_T D_{Ac}$ este independent de temperatură [47, 48], se obține pentru fracția molară a gazului la suprafața de reacție o ecuație de forma:

$$\frac{X_{Arc}}{X_{Ao}} = \frac{(T_c/T_o)\ r_c^2\ ak_{s(Tc)}\ C_{Bo}}{\frac{T_c/T_o}{r_c^2\ ak_{s(T_c)}\ C_{Bo}} + \frac{1}{D_{Ac(To)}} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R^2 k_{tA(To)}}} \tag{75}$$

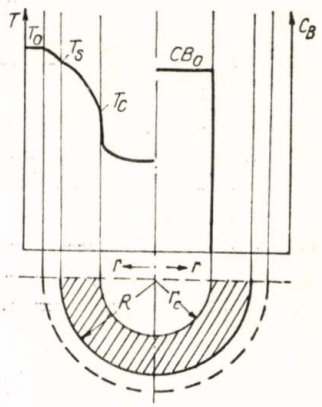


Fig. 8. Modelul eterogen.

Cînd capacitatea calorică a solidului este suficient de mică, este valabilă aproximarea de stare cvasistaţionară şi pentru transferul de căldură. Ecuaţia bilanţului termic va deveni, deci:

$$\Lambda_c \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad \text{pentru } r_c < r < R \qquad (76)$$

cu condiţiile-limită:

$$- \Lambda_c \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = \alpha_c (T_s - T_o) \quad \text{pentru } r = R \qquad (77)$$

$$- \Lambda_c \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_c} = a k_s(T_c)\, C_{Bo}\, C_{Ac}\, (-\Delta H) \qquad (78)$$

pentru $r = r_c$

În ecuaţia (77) transferul de căldură prin radiaţie poate fi combinat cu cel convectiv pentru o variaţie mică a temperaturii. Efectul temperaturii asupra lui Λ_c şi α_c este neglijat.

Rezolvînd ecuaţiile (76—78) şi ţinînd cont şi de ecuaţia (75), se obţine distribuţia temperaturii la suprafaţa de reacţie, care sub formă adimensională este:

$$\frac{(U_c - 1)/(E/RT_o)}{\dfrac{1}{K_{Nu,c}} + \left(\dfrac{1}{\lambda_c} - 1 \right)} = \xi \qquad (79)$$

$$= \frac{\dfrac{U_c}{K_{Ti,c}\, \lambda_c^2 \exp \dfrac{E}{R\, T_o} \left(1 - \dfrac{1}{U_c} \right)} + \dfrac{1}{K^0_{Sh,c}} + \left(\dfrac{1}{\lambda_c} - 1 \right)}$$

Membrul sting al ecuaţiei (79) reprezintă viteza îndepărtării căldurii pe particulă, în timp ce membrul drept reprezintă viteza de generare a căldurii.

4. Transfer de căldură însoţit de reacţie chimică

Reacţiile de descompunere a carbonaţilor şi bicarbonaţilor — ecuaţia (19) — care fac parte din această categorie sînt reacţii endoterme, în care faza gazoasă constituie agentul termic, care serveşte în acelaşi timp la antrenarea produselor de reacţie. La baza procesului global stau următoarele procese elementare: transferul de căldură prin filmul-limită exterior, prin zona de cenuşă şi zona de reacţie, reacţia chimică şi difuziunea produselor de reacţie prin zona de reacţie, de cenuşă şi prin filmul-limită exterior. În cele ce urmează se va discuta cazul în care transferul de căldură extern şi intern şi viteza de reacţie pot fi determinate. Acesta este cazul reacţiilor care sînt conduse la temperaturi mult mai mari decît cea corespunzătoare echilibrului cu produsele de reacţie.

Între modelele stabilite pentru reacţiile necatalitice solid-gaz care nu sînt însoţite de transfer de căldură şi cele de descompunere termică există o analogie perfectă (fig. 3). În ambele cazuri, mecanismul reacţiei depinde de raportul dintre vitezele proceselor elementare, procese care pentru cel de-al doilea caz sînt transferul de căldură extern, intern şi reacţia chimică.

Efectul termic la numeroase reacţii de descompunere este mare şi zona de reacţie este un consumator important de căldură. Rezistenţa termică a stratului de cenuşă fiind mare, datorită conductivităţii termice mici, este evident că cele mai multe reacţii de descompunere termică vor decurge după modelul eterogen (fig. 8). Aceasta rezultă şi din studiile experimentale ale descompunerii carbonatului de calciu [29] sau a bicarbonatului de sodiu [30, 31].

Reacţia considerată, reprezentată de ecuaţia (19), are loc într-o granulă de formă sferică şi compoziţie omogenă, al cărui diametru nu se modifică în cursul procesului. În domeniul temperaturilor mari ordinul reacţiei este egal cu zero, adică:

$$r_B = -k_s \qquad (80)$$

Modelarea matematică a unor asemenea procese pentru regim cvasistaţionar şi coordonate sferice este dată în tabelul 2. După modelul eterogen reacţia va avea loc într-un singur stadiu — de deplasare a zonei de reacţie, grosimea acesteia fiind zero (deci o suprafaţă de reacţie).

Temperatura în diverse puncte ale zonei de cenuşă, conform ecuaţiei (83), depinde de poziţia zonei de reacţie şi de valoarea numărului de comparaţie Nusselt. Această dependenţă rezultă clar din graficele figurii 9.

Variaţia temperaturii în zona de reacţie în funcţie de poziţia zonei — ecuaţia (78) — este puternic influenţată de numerele K_A şi K_{Nu} în domeniul valorilor mici ale acestora (fig. 10). Temperatura prezintă un minim pentru:

$$\lambda_c = \frac{1}{2 \left(1 - \dfrac{1}{K_{Nu}} \right)} \qquad (88)$$

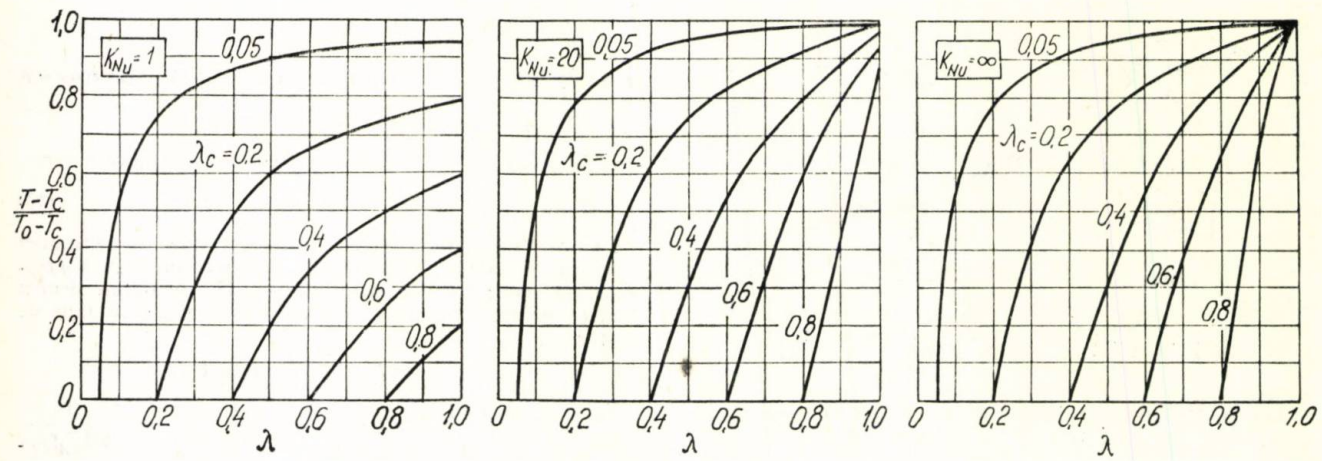


Fig. 9. Distribuţia temperaturii în zona de cenuşă.

Existența minimului se poate explica pe baza modificării raportului dintre cantitatea de căldură necesară pentru desfășurarea reacției și cantitatea de căldură transmisă prin conductivitate termică prin zona de cenușă. Căldura consumată de reacție este direct proporțională cu r_m^2, pe cînd rezistența termică a stratului de cenușă este direct proporțională cu diferența $\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)$. Aceste dependențe explică existența minimului.

Pe suprafața granulei temperatura se obține din ecuația (83), făcînd $T = T_s$ la $\lambda = 1$. Cînd rezistența termică a stratului-limită exterior este complet neglijabilă, temperatura pe suprafața granulei va fi egală cu T_o și temperatura minimă a zonei de reacție va corespunde la $r_m = R/2$. În cazul existenței unei rezistențe termice în filmul-limită exterior, $T_s < T_o$, iar poziția minimului se deplasează spre centrul granulei.

Cu ajutorul ecuațiilor (86—88) s-au făcut reprezentările din figura 11.

Se observă că timpul de conversie este influențat de comparatoarele $\bar{K}_A$ și K_{Nu}, dar influența comparatorului Arhenius este mult mai accentuată. La numere $\bar{K}_A$ mici, timpul de conversie crește foarte mult în faza finală a reacției.

5. Concluzii

Studiul reacțiilor catalitice eterogene se găsește într-un stadiu de dezvoltare în care s-au pus bazele teoretice ale procesului și ale tehnicii de proiectare a reactoarelor industriale. Ingineria reacțiilor necatalitice eterogene este în etapa modelărilor și a stabilirii mecanismelor după care se desfășoară procesul. În ultimii ani se remarcă numeroase tentative de elucidare și sistematizare a principalelor aspecte fenomenologice legate de această problemă. Stadiul actual al cunoștintelor referitoare la procesul de transfer de moment, căldură și masă, pe de o parte, și cinetica reacțiilor chimice pe de altă parte, permit abordarea reacțiilor necatalitice eterogene în întreaga lor complexitate.

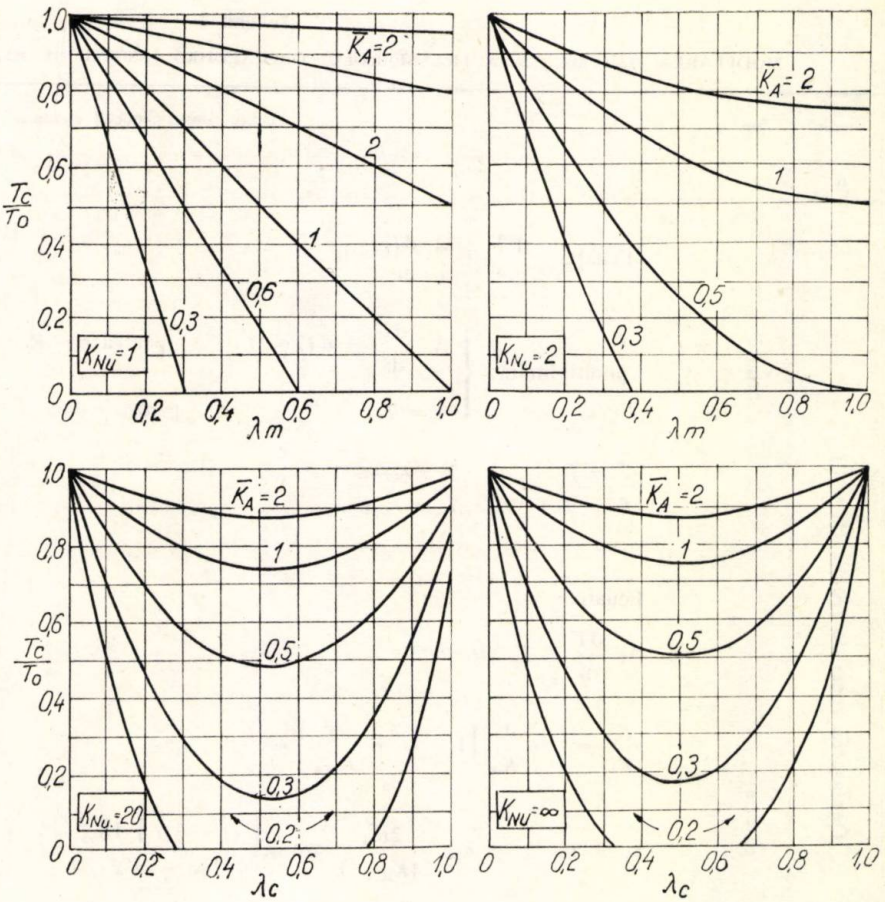


Fig. 10. Variația temperaturii zonei de reacție.

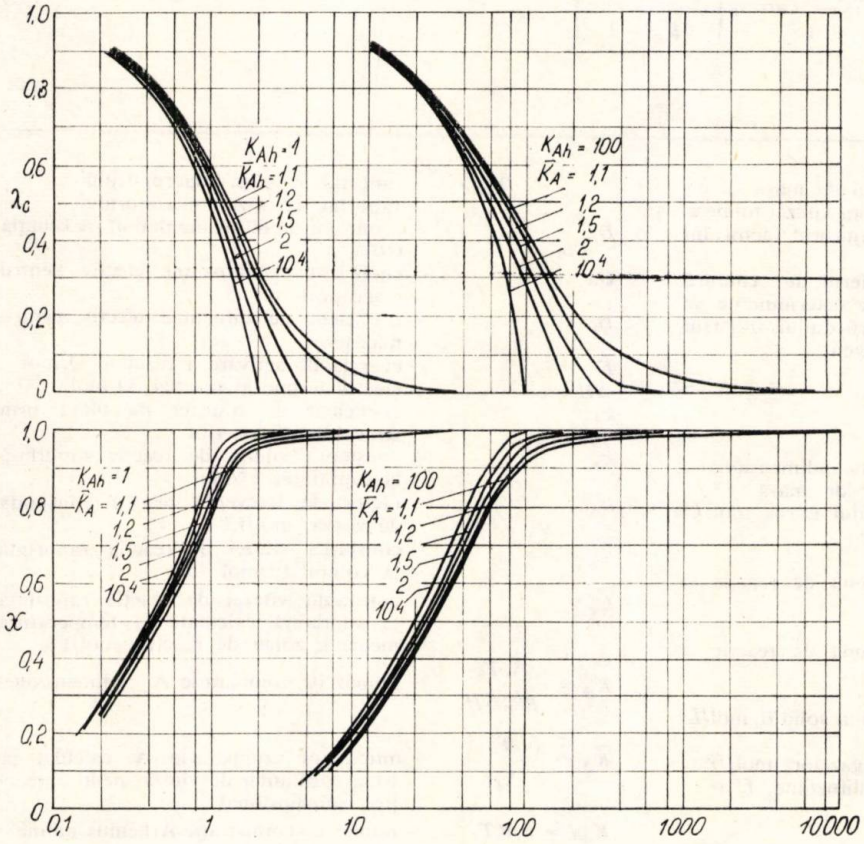


Fig. 11. Dependența conversiei și poziției zonei de reacție de timpul adimensional de reacție

Procesul complex al difuziunii fluidelor prin solide poroase este mult influențat de structura și proprietățile acestora. Complexitatea structurii poroase face dificilă stabilirea unor relații pentru coeficientul de difuziune efectiv și fluxul de fluid. Abstractizările referitoare la structura mediilor poroase, asocierea lor cu niște structuri ordonate au dus la stabilirea unor modele de pori. Ecuațiile fluxului de component ce difuzează, obținute pe baza acestor modele, conțin cel puțin un parametru ce trebuie determinat experimental.

Dintre diferitele cazuri de reacții necatalitice eterogene bine elucidat este acela care se desfășoară fără efect termic. Pentru o reacție a unui fluid cu un solid sub formă de placă, cunoscînd condițiile de desfășurare a procesului, proprietățile reactanților și dimensiunile solidului, se poate stabili apriori modelul după care se desfășoară procesul. Complexitatea procesului crește cînd reacției chimice și transferului de masă i se asociază și transferul de căldură.

Tabelul 2

MODELAREA MATEMATICĂ A TRANSFERULUI DE CĂLDURĂ ÎNSOȚIT DE REACȚIE CHIMICĂ NECATALITICĂ

Stadiul	Zona	Ecuații pentru modelul eterogen
0	1	2
Deplasarea zonei de reacție ($\delta_r = 0$)	cenușă	Ecuația : $\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr} = 0$ (81)
		Condiții-limită: $\begin{cases} \Lambda_c \frac{dT}{dr} = \alpha(T_o - T) & \text{pentru } r = R \\ T = T_c & \text{pentru } r = r_c \end{cases}$ (82)
		$\frac{T - T_c}{T_o - T_c} = \frac{1 - \lambda_c/\lambda}{1 - \lambda_c + \lambda_c/K_{Nu}}$ (83)
	reacție	Ecuația:
		$\Lambda_c \frac{dT}{dr} = k_o \Delta H e^{-E/RT_C}$ (84)
		$\frac{T_C}{T_o} = 1 - \frac{1}{K_A}\left(1 - \lambda_c + \frac{\lambda c}{K_{Nu}}\right)\lambda_c$ (85)
		$\tau_{2r} = 1 - \lambda_c + K_{Ah}\frac{2\bar{K}_A}{4\bar{K}_A - 1}\text{ arc tg}\left[\frac{(1-\lambda_c)\sqrt{4\bar{K}_A - 1}}{\lambda c + 2\bar{K}_A - 1}\right]$ (86)
		$\tau_{c2} = 1 + K_{Ah}\frac{2K_A}{\sqrt{4\bar{K}_A - 1}}\text{ arc tg}\left[\frac{\sqrt{4\bar{K}_A - 1}}{2\bar{K}_A - 1}\right]$ (87)
		$X = 1 - \lambda_c^3$ (88

Efectele căldurii de reacție, ale transferului de masă și de căldură, ale energiei de activare etc. asupra vitezei totale a reacției pot fi analizate convențional cu ajutorul factorului de eficacitate.

Studiul reacțiilor chimice la care transferul de căldură constituie unul dintre procesele elementare determinante se află în stadiu de modelare matematică a procesului, în cazul desfășurării lui conform modelului eterogen.

Notații

a — coeficient stoichiometric adimensional
A — suprafața de transfer de masă, L^2
C_A — concentrația reactantului gazos, mol/L^3
C_{Ao} — în masa fazei gazoase
C_{Ac} — în stratul de cenușă
C_{Am} — la interfața dintre zona de reacție și miezul nereacționat
C_{Ar} — în zona de reacție
C_{Arc} — la interfața dintre zona de reacție și zona de cenușă
C_{AL} — la suprafața granulei
C_B — concentrația reactantului solid B, mol/L^3
C_{Bo} — concentrația inițială
C_T — concentrația totală a gazelor, mol/L^3
D_A — coeficient efectiv de difuziune, L^2/θ
D_{Ac} — în stratul de cenușă
D_{Ar} — în zona de reacție
D_{AB} — coeficient de difuziune moleculară, L^2/θ
D_{KA} — coeficient de difuziune Knudsen pentru componentul A, L^2/θ
D_{KAa} — raportat la raza macroporului
D_{KAi} — raportat la raza microporului
D_e — coeficient de difuziune definit de ecuația (10)
D_a — coeficient de difuziune efectiv pentru macropori
D_i — coeficient de difuziune efectiv pentru micropori
E — energia de activare a reacției, Q/mol
ΔH — efectul termic al reacției, Q/mol
k_{tA} — coeficient de transfer de masă prin stratul-limită exterior
k_s — constanta vitezei de reacție raportată la suprafață, L^2/mol
k_o — factor de frecvență pentru constanta de viteză, mol/L^2
k_v — constanta vitezei de reacție raportată la volum, L^3/mol
$\bar{k}_s$ — constanta vitezei de reacție raportată la suprafață calculată la temperatura medie a zonei de reacție, mol/L^2
$K_A = \frac{\Lambda_c T_o}{R k_o \Delta H}$ — număr de comparație A adimensional
$\bar{K}_A = \frac{\Lambda_c T_o}{\bar{k}_s \Delta H}$ — număr de comparație A, calculat pe baza constantei de viteză medii a reacției, adimensional
$K_{Ah} = E/RT_o$ — număr de comparație Arhenius, adimensional
$K_{Nu} = \alpha R/\Lambda_c$ — număr de comparație Nusselt, adimensional

$K_{Sh,\,c} = k_{tA}R/D_{Ac}$ — număr de comparaţie Sherwood pentru zona de cenuşă, adimensional

$K^0_{Sh,\,c} = k_{tA(To)}R/D_{Ac(To)}$ — idem calculat la T_o, adimensional

$K_{Sh,\,r} = k_{tA}R/D_{Ar}$ — număr de comparaţie Sherwood pentru zona de reacţie, adimensional

$K_{Ti,\,c} = R\sqrt{ak_tC_{Bo}/D_{Ac}}$ — număr de comparaţie Thiele pentru zona de cenuşă, adimensional

$K^0_{Ti,\,c}$ — idem calculat la temperatura T_o, adimensional

$K_{Ti,\,r} = R\sqrt{ak_tC_{Bo}/D_{Ar}}$ — număr de comparaţie Thiele pentru zona de reacţie adimensional

l — distanţa în direcţie difuziunei, L

l_c — distanţa pînă la interfaţa dintre zona de reacţie şi de cenuşă

l_m — distanţa pînă la interfaţa dintre zona de cenuşă şi miezul nereacţionat, L

L — dimensiunea solidului sau lungimea capilarei, L

L_e — lungimea porului, L

M_A — masa moleculară a componentului A, M/mol

M_B — masa moleculară a componentului B, M/mol

N_A — fluxul de difuziune al speciei A, mol/L$^2\theta$

N_B — fluxul de difuziune al speciei B, mol/L$^2\theta$

N_{AS} — fluxul raportat la aria totală a solidului mol/L$^2\theta$

N_{Kn} — număr Knudsen (r/λ), adimensional

n — număr de pori pe unitatea de arie a solidului

P — presiunea

P_o — presiunea la $X=O$

P_L — presiunea la $X=L$

r — distanţa de la centrul sferei (sau raza porului sau a tubului capilar), L

r_c — raza la limita dintre zona de cenuşă şi cea de reacţie

r_m — raza la limita dintre zona de reacţie şi miezul nereacţionat

r_A — viteza de transformare chimică a reactantului gazos, mol/L^3

r_B — viteza de transformare chimică a reactantului solid, mol/L^3

R — raza granulei, L

R — constanta gazelor, Q/molT

t — timp, θ

T — temperatură, T

T_c — la suprafaţa miezului nereacţionat

T_o — în masa fazei gazoase

T_s — la suprafaţa exterioară a particulei

$U = T/T_o$ — temperatura adimensională

$U_c = T_c/T_o$ — temperatura adimensională la suprafaţa de reacţie

X — conversia reactantului solid B, adimensional

X_A — fracţia molară a componentului A adimensional

$X_{AL} - X_A$ la $z=L$

X_{Ao} — în masa fazei gazoase (sau X_A la $z=0$)

X_{As} — la suprafaţa granulei

X_{Arc} — la suprafaţa de reacţie

Z — distanţa axială prin capilară sau particulă, L

α — coeficient parţial de transfer de căldură, Q/L$^2\theta$T

α_c — coeficient de transfer de căldură convectiv, Q/L$^2\theta$T

δ_c — grosimea zonei de cenuşă, L

δ_r — grosimea zonei de reacţie, L

$\lambda = r/R(l/L)$ * adimensional

$\lambda_c = r_c/R(l_c/L)$ adimensional

$\lambda'_c = \delta_c/R$ adimensional

$\lambda_m = \delta_m/R(l_m/L)$ adimensional

$\lambda_r = \delta_r/R(\delta_r/L)$ — grosimea relativă a zonei de reacţie adimensional

$\xi = C_{Ao}D_{Ac(To)}(-\Delta H)R/\Lambda_cE$

τ — timp adimensional

τ_{v1}, τ_{v2}, τ_{v3} — timp adimensional necesar pentru întregul stadiu I, respectiv II şi III.

Λ_c — conductivitatea termică a zonei de cenuşă Q/LθT

$\alpha = 1 + N_B/N_A$ adimensional

γ — tortuozitatea

γ_K — tortuozitatea de difuziune Knudsen

γ_D — tortuozitatea de difuziune normală

ε — porozitatea, adimensional

ε_a — fracţiunea de goluri a macroporilor

ε_i — fracţiunea de goluri a microporilor

ε_{AB} şi σ_{AB} — parametrii caracteristici ai energiei potenţiale a interacţiunii dintre moleculele A şi B

* — în modelarea difuziunei interne este drumul liber mijlociu

Bibliografie

1. Tudose, R. Z., Cristian, Gh. Bul. Inst. Polit. Iaşi, XX, nr 3—4 1974, p. 25.
2. Youngquist, G. R. Ind. Eng. Chem.,., 62 nr, 8, 1070, 52p.
3. Bennet, C O. şi Meyers, J. E., „Monentum Heat and Mass Transfer" Mc. Graw-Hill Company, Inc., New York, 1962.
4. Geankoplis, C. I. „Mass Transport Phenomena", Holt, Rinchart şi Winston New York, 1972.
5. Remik, R. R., Geankoplis, C. J. Ind. Eng. Chem. Fund., **12**, nr. 2, 1973, p. 214.
6. Scott, D. S., Dullien F.A.L. A, I. Ch, E. J, nr. 8, 1962, p 113.
7. Mason, E. A., Malinauskas, A. P., Evans, R. B. J. Chem. Phys., **46**,, 1967, p. 3199.
8. Remik, R. R., Geankoplis C. J., Ind. Eng. Chem. Fund., **9**, 1970, p. 206.
9. Wheeler, A. Catalysis, **2**, 1955, p 105.
10. Petersen, E. E. A. I. Ch. E. J., **4**, p. 1958, 343.
11. Johnson, M. F. L., Stewart, W. E. J. Cartal., **4**, 1965, p. 248.
12. Wakao N., Smith J. M. Chem Eng. Sci., **17**, 1962, p. 825.
13. Shimizu, M., Watanabe F., Sugiyama, S. J. Chen. Eng. Japan, **4**, nr. 4. 1971, p. 331.
14. Cunningham, R. S., Geankoplis, C. J. Ind. Eng. Chem. Fund, **7**, nr. 4, 1968, p 535.
15. Evans R. B., Watson, G. M., Mason E. A J. Chem. Phys., **35**, 1961, p. 2076.
16. Rothreld, L. B. A. I. Ch. E. J., **9**, 1963, p. 19.
17. Foster, R. N., Butt, J. B. A.I. Ch. E. J., **12**, 1966, p. 182.
18. Satterfield, C. N., Cadle P. J. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **7**, 1968, p. 256.
19. Tudose Z. R. Bul. Inst. Polit. Iaşi, XVI (XX), nr. 1—2, 1970, p. 241.
20. Tudose, R. Z. Rev. Chim., XXI, nr. 4, 1970, p. 231.
21. Tudose, R. Z., Génie Chimique, **104**, nr. 2, 1971, p. 236.
22. Tudose R. Z., Lungu M. Bul. Inst. Polit. Iaşi, XVI, nr 3—4 1970, p. 75.
23. Tudose, R. Z., Lungu, M., Simionescu, Cr. Cellulose Chem. Tech., **6**, 1972, p. 333.
24. Yagi, S., Kunii D., Fifth International Symposium on Combustion Reinhold, New York. 1955, p. 231.
25. Ausman, J. M., Watson, C. C. Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p.323.
26. Ishida, M., Wen, C. Y. A. I. Ch. E. J., **14**, nr. 2, 1968, 1311.
27. Tudose R. Z., Merică, E. Bul. Inst. Polit. Iaşi, XVIII, nr. 1—2, 1972, p. 43.
28. Wen C. Y., Wang, S. C. Ind. Eng. Chem., **62**, nr, 8, 1970, p. 30.
29. Hils A. W. D. Chem. Eng. Sci., **23**, nr. 4, 1968, p. 297.
30. Calistru C., Ifrim L, Bul. Inst. Polit. Iaşi, XIV, nr. 3—4, 1968, p. 209.
31. Idem, XV, nr. 3—4, 1969, p. 25.
32. Tudose, R. Z. First Heat Transfer Conference, Iaşi, ,1973, p 250.
33. Tudose, R. Z. Revue Roumaine de Chimie, 1974, p. 11.
34. Tudose, R. Z., Nicu V., Simpozion de ingineria proceselor chimice. P. Neamţ, 1973, p. 59
35. Tudose, R. Z., Nicu, V., Bul. Inst. Polit. Iaşi, XX, nr. 1—2, 1974 p. 29.
36. Wen, C. Y. Ind. Eng. Chem. **60**, nr. 9, 1968, p. 36.
37. Ishida M., Wen C. Y. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, 125.
38. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1962.
39. Ishida, M., Yoshiro, K., Shirai, T. J. Chem. Eng. Japan, **3**, nr 1, 1970, p. 49
40. Bischoff, K. B. Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 711.
41. Idem, **20**, 1965, p. 783.
42. Kawasaki, E., Sanscrainte, J., Walsh, T. J. A. I. Ch. E. J., **8**, 1962, p. 48.
43. Aris, R. Ind. Eng. Chem. Fund., **6**, 1967, p. 315.
44. Beveridge, G. S. G., Goldie, P. J., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 913.
45. Cannon, K. J., Denbigh, K. G.., Chem. Eng. Sci., **6**, nr. 145, 1957, p. 155.
46. Denbigh, K. G., Beveridge, G. S. G. Trans. Inst. Chem. Eng., **40**, 1962, p. 23.
47. Ishida, M., Shirai T. J. Chem. Japan, **2**, 1969, p. 175.
48. Idem, **2**, 1969, p. 180.
49. Lacev, D. T., Bowen, J. H., Basden, K. J. Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 1965, p. 275.
50. Luss, D. Can. J. Chem. Eng., **46**, 1968, p. 154.
51. Luss, D., Amundson, N. R. A. I. Ch. E.J., **15**, 1969, p. 194.
52. Otake, T., Tone S. J. Chem. Eng, Japan, **31**, 1967, p. 71.
53. Shen, J., Smith, J. M. Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 1965, p. 293.
54. Weisz, P. B. Goodwin, R. D. J. Catalysis, **2**, 1963, p. 397.

▲ ▲ ▲

cronică

Simpozion tehnico-științific organizat la filiala IPROCHIM—Sibiu

În zilele de 7 și 8 aprilie a.c., la filiala IPROCHIM-Sibiu, cu prilejul împlinirii a 20 de ani de activitate, a fost organizat un simpozion tehnico-științific, cu tema: „Probleme specifice proiectării, construcției și exploatării utilajelor în industria chimică".

Simpozionul a fost dedicat aniversării Partidului Comunist Român, precum și Congresului educației politice și al culturii socialiste, evenimente ce au avut loc în acest an.

La simpozion au participat reprezentanți ai Ministerului Industriei Chimice, cadre didactice din învățământul superior, specialiști din institutele de cercetare și proiectare, specialiști din combinatele chimice, precum și specialiști din întreprinderile constructoare de mașini care execută utilaje chimice.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de ing. Pavel Morar, conducătorul filialei, care a relevat importanța ce trebuie acordată proiectării, executării și exploatării utilajelor din industria chimică, prezentînd totodată un scurt istoric al realizărilor obținute de colectivul de muncă al filialei în cei 20 de ani de activitate.

În continuare au fost susținute următoarele referate: „Metodă de determinare a efectului de fretare în recipiente cilindrice de presiune înaltă înfășurate cu straturi multiple" de ing. Alex. Muscan, director adjunct tehnic al IPROCHIM-București. S-au prezentat bazele teoretice ale aplicării efectului de fretare în construcția recipientelor de înaltă presiune și rezultatele practice privind economia de metal realizabilă în diverse cazuri concrete. „Problema intensificării transferului de căldură a schimbătoarelor de căldură de la Combinatul de produse sodice — Ocna Mureș", de ing. Grigore Ciortea. S-au prezentat cercetările întreprinse și rezultatele obținute de colectivul de ingineri și tehnicieni de la Combinatul de produse sodice Ocna Mureș în ceea ce privește ridicarea randamentului schimbătoarelor de căldură, cu reducerea concomitentă a consumului de agent termic. „Calculul eforturilor în suporturile fixe ale conductelor cu compresoare lenticulare, unghiulare și cardanice", de ing. Andrei Gradin de la IPROCHIM-București. Lucrarea a cuprins două părți: una teoretică, și alta privind modul de aplicare practică în cadrul unei instalații proiectate. „Contribuții la dezvoltarea metodicii de cercetare și proiectare a proceselor chimice industriale" de conf. dr. ing. Cornelia Leonte și prof. ing. Constantin Calistru de la Institutul politehnic-Iași. Comunicarea — de un real folos pentru participanți, a prezentat unele rezultate ale cercetărilor colectivului de autori în domeniul modelării mecanismelor de reacție specifice chimiei anorganice. „Principii de proiectare a instalațiilor de transport pneumatic", de ing. Liviu Moldovan de la IPROCHIM-Sibiu. Lucrarea a prezentat aspecte legate de concepția și execuția acestui sistem de transport al solidelor. „Folosirea compensatoarelor de dilatație din industria chimică" de Carol Zobel, proiectant principal la IPROCHIM-filiala Sibiu. S-au prezentat diverse probleme studiate și aplicate de colectivul de montaj tehnologic din filială, cu indicații în ceea ce privește alegerea compensatoarelor. „Criterii energetice în proiectarea dispozitivelor de antrenare a utilajelor chimice", de dr. ing. Ionel Grigoriu de la IPROCHIM-București. S-au prezentat probleme de un real folos pentru activitatea viitoare de proiectare, dezbătînd una dintre problemele vitale ale economiei naționale, și anume, folosirea rațională a energiei electrice, precum și posibilitățile de calcul al utilajelor chimice pe calculatoarele electronice. „Studiul comparativ al diverselor metode de îmbinare a ramificațiilor la conducte de ing. Aurel Alexandrescu, IPROCHIM-București. Au fost prezentate probleme ce condiționează eficiența îmbinărilor și rezolvări date privind reducerea consumului de metal. „Etanșările mecanice cu inel alunecător", de ing. Titu Botea, IPROCHIM-Sibiu. Au fost prezentate tendințe moderne în aplicarea pe scară largă a acestui tip de etanșare. „Tendințe moderne în dimensionarea utilajelor electrochimice folosite în uzinele de sodă-clor", de ing. Ioan Nicola, e IPROCHIM-București. Referatul a cuprins principalele aplicații practice ale cercetărilor întreprinse pe plan mondial și în IPROCHIM pentru reducerea consumurilor specifice de energie, reliefate în concepția și execuția utilajelor electrochimice. „Cercetarea și proiectarea procesului de sinteză a amoniacului", colectiv, prof. ing. Constantin Calistru, șef lucrări Carolina Hagiu, asistent ing. Ilie Siminiceanu, asistent ing. Corneliu Petrilă, Institutul politehnic din Iași. În referat au fost expuse rezultatele cercetărilor teoretice și practice obținute de acest colectiv la folosirea calculatoarelor electronice pe scară tot mai largă în proiectarea proceselor chimice. „Aspecte privind utilizarea unui nou tip de beton refractar în instalația de fabricare a carbidului de la Combinatul chimic — Tîrnăveni", de ing. Florin Stan, IPROCHIM-Sibiu. Au fost scose în evidență o serie de probleme noi legate de folosirea materialelor refractare la utilajele utilizate la diverse temperaturi și cu agenți corosivi. „Soluționarea rațională a unor probleme de curgere a materialelor pulverulente în buncăre și silozuri, de ing. Mihai Chelcea, IPROCHIM-București. S-au prezentat aspecte teoretice și practice privind alegerea tipului și a formei constructive a acestui gen de utilaje în funcție de materialul depozitat.

În încheierea lucrărilor simpozionului a luat cuvîntul ing. Nicolae Boldea, care a mulțumit participanților și a scos în evidență nivelul tehnic ridicat al referatelor prezentate și aspectul practic ce s-a desprins din ele.

Simpozionul tehnico-științific organizat la Sibiu a prilejuit un larg schimb de păreri în ceea ce privește concepția, execuția și exploatarea utilajelor chimice, constituind totodată un mod de cunoaștere a rezultatelor cercetărilor diverselor colective de ingineri și tehnicieni și a posibilităților largi de folosire a calculatoarelor electronice în proiectarea utilajelor.

Acest simpozion se înscrie printre preocupările colectivului de muncă al filialei IPROCHIM-Sibiu, de ridicare a nivelului de cunoștințe profesionale. Numărul mare de participanți (peste 120) demonstrează interesul manifestat de ingineri și tehnicieni pentru îmbunătățirea parametrilor funcționali și ridicarea continuă a nivelului calitativ al acestora.

P. MORAR

* * *

LEONARD BADEA
IOAN BELCEA

Rezolvarea unor probleme de modelare a schemelor complexe, exprimate prin relaţii neliniare

D.C.66.02:001.57

The object of this paper is the presentation of a method for solving certain problems of complex flow sheets modelling, expressed by nonlinear relations.
According to this method, the modelling of the process is mainly made by modelling a minimal dimension system of equations required to solve the nonlinear equations and by linearization of the initial system of equations.
In order to follow in detail the application of the method and to illustrate its advantages, an example is presented.

În foarte multe cazuri, performanţele stadiilor schemelor complexe (conversiile, fracţiile de separare, condiţiile de calitate impuse amestecurilor de componenţi din alimentare etc.) sînt variabile în intervalul impus al condiţiilor de modelare, iar relaţiile care descriu procesele respective sînt, din această cauză, neliniare.

Exemplele cele mai frecvent întîlnite se referă la stadiile de conversie, de separare a fazelor, de distilare, de absorbţie, de adsorbţie şi de desorbţie.

Modelarea schemelor complexe, formate dintr-un număr mare de stadii eterogene interconectate prin fluxuri de materiale constituite din amestecuri de componenţi şi/sau prin fluxuri de energie, prezintă serioase dificultăţi de rezolvare, atunci cînd restricţiile modelului respectiv sînt neliniare. Aceste dificultăţi cresc considerabil dacă sînt necesare şi calcule iterative, ca, de exemplu, în cazul prezenţei reciclurilor de materiale sau de energie.

Obiectul acestei lucrări îl constituie descrierea şi exemplificarea unei metode pentru rezolvarea unor probleme de modelare a schemelor complexe, care pot fi exprimate prin sisteme de N ecuaţii neliniare şi liniare cu N necunoscute.

Operaţiile metodei sînt următoarele:

1. Descrierea procesului reprezentat de schema complexă printr-un sistem de N ecuaţii neliniare şi liniare cu N necunoscute:

$$F_u(k_1, k_2, \ldots, k_v, x_1, x_2, \ldots, x_N) = 0$$
$$(u = 1, 2, \ldots, N)$$

unde:
$k_1, k_2, \ldots, k_v$ sînt constantele procesului;
$x_1, x_2, \ldots, x_N$ — variabilele procesului.

2. Constituirea unui sistem de n ecuaţii cu n necunoscute, de dimensiunea minimă necesară pentru obţinerea convergenţei date, format din ecuaţiile neliniare:

$$F_{u'}(k_1, k_2, \ldots, k_v, x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0$$

şi din ecuaţiile liniare:

$$f_{u''}(k_1, k_2, \ldots, k_v, x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0$$
$$(u' = 1, 2, \ldots, n'; u'' = n' + 1, n' + 2, \ldots, n)$$
$$n' \leqslant n \leqslant N$$

deduse din sistemul de N ecuaţii cu N necunoscute.

3. Rezolvarea sistemului de n ecuaţii cu n necunoscute, printr-o metodă de rezolvare a sistemelor de ecuaţii neliniare, cu sau fără folosirea unei metode pentru grăbirea convergenţei.

4. Transformarea sistemului de N ecuaţii cu N necunoscute într-un sistem de $N-n$ ecuaţii liniare cu $N-n$ necunoscute, prin eliminarea ecuaţiilor cuprinse în sistemul de n ecuaţii cu n necunoscute şi a ecuaţiilor liniar dependente de alte ecuaţii ale sistemului de N ecuaţii cu N necunoscute.

5. Rezolvarea sistemului de $N-n$ ecuaţii cu $N-n$ necunoscute printr-o metodă de rezolvare a sistemelor de ecuaţii liniare.

Datorită faptului că modelarea procesului descris prin ecuaţii neliniare şi liniare se face, în principal, prin modelarea unui sistem de ecuaţii de dimensiune redusă, metoda descrisă prezintă avantajele reducerii timpului de calcul necesar pentru atingerea convergenţei date, îmbunătăţirii preciziei de calcul şi utilizării unor calculatoare electronice de capacităţi reduse.

Folosirea unei metode de grăbire a convergenţei, ca, de exemplu, metoda Newton-Raphson, Newton-Raphson modificată, Marquardt sau Wegstein, contribuie suplimentar la reducerea duratei necesare de calcul.

Exemplu (adaptat după Rosen [1]).

Se consideră schema tehnologică pentru obţinerea produsului C din materiile prime A şi B (fig. 1).

Materia primă proaspătă constituită din componenţii A şi B alimentează primul dintre cele două reactoare chimice în serie (1).

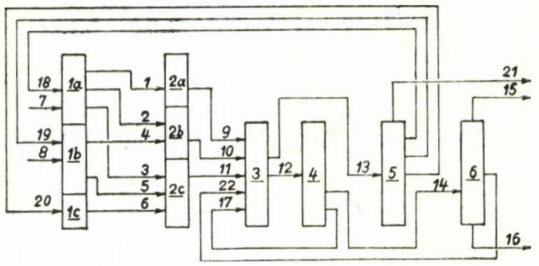


Fig. 1. Schema tehnologică pentru obținerea produsului C:

1,2 — reactor; *3* — vas de separare a fazelor; *4,5* — coloană de separare; *6* — sistem de coloane de separare; *1* — $g_{A(1a\ 2a)}$; *2* — $g_{B(1a\ 2b)}$; *3* — $g_{C(1a\ 2c)}$; *4* — $g_{B(1b\ 2b)}$; *5* — $g_{C(1b\ 2c)}$; *6* — $g_{C(1c\ 2c)}$; *7* — $f_{A(0\ 1a)}$; *8* — $f_{B(0\ 1b)}$; *9* — $g_{i(2a\ 3)}(i=A,B,C)$; *10* — $g_{i(2b\ 3)}$ $(i = B, C)$; *11* — $g_{C(2c\ 3)}$; *12* — $g_{i(34)}$ $(i = A, B, C)$; *13* — $g_{i(35)}$ $(i = A, B, C)$; *14* — $g_{i(46)}$ $(i = A, B, C)$; *15* — $p_{i(6)1}$ $(i=A, B, C)$; *16* — $p_{i(6)2}$ $(i=A, B, C)$; *17* — $g_{i(43)}$ $(i=A,B,C)$; *18* — $g_{A(5\ 1a)}$; *19* — $g_{B(5\ 1b)}$; *20* — $g_{C(5\ 1c)}$; *21* — $p_{i(5)}$ $(i=A,B,C)$; *22* — $g_{i(63)}$ $(i = A, C)$.

Amestecul de produse de reacție rezultat (componentul *C* împreună cu componenții netransformați *A* și *B*) alimentează cel de-al doilea reactor (*2*).

Produsele rezultate din reactorul *2* (componentul *C* în amestec cu componenții *A* și *B* netransformați) sînt trimise la vasul de separare a fazelor *3*.

Faza de vapori separată este trimisă la coloana de separare *5*, iar faza lichidă, la coloana de separare *4*. Ambele faze sînt constituite din componenții *A*, *B* și *C*.

Din coloana de separare *4* rezultă două amestecuri de componenți *A*, *B* și *C*. Unul dintre acestea este recirculat la vasul de separare *3*, iar celălalt alimentează sistemul de coloane de separare *6*.

Din coloana de separare *5* rezultă două amestecuri de componenți *A*, *B* și *C*. Unul dintre amestecuri este recirculat la reactorul *1*, iar celălalt constituie o purjă.

În sistemul de coloane de separare *6* se separă două produse finite constituite din componentul *C* în amestec cu componenții *A* și *B* și un amestec de componenți *A* și *C*, care este recirculat la vasul de separare *3*.

Se cere să se calculeze bilanțul de materiale al schemei.

Datele inițiale:

Conversiile în reactoarele *1* și *2*:

$$c^{+}_{A\,(1a\,2a)} = 0{,}759590$$
$$c^{+}_{B\,(1a\,2b)} = 0{,}208780$$
$$c^{+}_{C\,(1a\,2c)} = 0{,}031630$$
$$1{,}000000$$

$$c^{+}_{B\,(1b\,2b)} = 0{,}868432$$
$$c^{+}_{C\,(1b\,2c)} = 0{,}131568$$
$$1{,}000000$$

$$c^{+}_{A\,(2a\,3)} = 0{,}531913$$
$$c^{+}_{B\,(2a\,3)} = 0{,}325511$$
$$c^{+}_{C\,(2a\,3)} = 0{,}142574$$
$$1{,}000000$$

$$c^{+}_{B\,(2b\,3)} = 0{,}695410$$
$$c^{+}_{C\,(2b\,3)} = 0{,}304590$$
$$1{,}000000$$

Fracțiile de separare în reactoarele *1* și *2*, în coloanele de separare *4* și *5* și în sistemul coloanelor de separare *6*:

$$c^{+}_{C\,(1c\,2c)} = 1$$
$$c^{+}_{C\,(2c\,3)} = 1$$

$$c^{+}_{A\,(43)} = 0{,}1$$
$$c^{+}_{A\,(46)} = 0{,}9$$
$$1{,}0$$

$$c^{+}_{B\,(43)} = 0{,}5$$
$$c^{+}_{B\,(46)} = 0{,}5$$
$$1{,}0$$

$$c^{+}_{C\,(43)} = 0{,}2$$
$$c^{+}_{C\,(46)} = 0{,}8$$
$$1{,}0$$

$$c^{+}_{A\,(5\ 1a)} = 0{,}75$$
$$c^{+}_{A\,(5)} = 0{,}25$$
$$1{,}00$$

$$c^{+}_{B\,(5\ 1b)} = 0{,}75$$
$$c^{+}_{B\,(5)} = 0{,}25$$
$$1{,}00$$

$$c^{+}_{C\,(5\ 1c)} = 0{,}75$$
$$c^{+}_{B\,(5)} = 0{,}25$$
$$1{,}00$$

$$c^{+}_{A\,(63)} = 0{,}1$$
$$c^{+}_{A\,(6)1} = 0{,}8$$
$$c^{+}_{A\,(6)2} = 0{,}1$$
$$1{,}0$$

$$c^{+}_{B\,(6)1} = 0{,}6$$
$$c^{+}_{B\,(6)2} = 0{,}4$$
$$1{,}0$$

$$c^{+}_{C\,(63)} = 0{,}4$$
$$c^{+}_{C\,(6)1} = 0{,}2$$
$$c^{+}_{C\,(6)2} = 0{,}4$$
$$1{,}0$$

Constantele de echilibru vapori-lichid ale componenților la temperatura și presiunea din vasul de separare *3*:

$$K_A = 2{,}52301$$
$$K_B = 1{,}56998$$
$$K_C = 0{,}032915$$

Debitele de materie primă proaspătă care alimentează reactorul *1*:

$$f_{A(0\ 1a)} = 970$$
$$f_{B(0\ 1b)} = 30$$

Observaţie:

Reactoarele chimice *1* şi *2* se consideră, ţinînd seamă de natura reacţiei care are loc în fiecare din acestea, respectiv,

$$A \rightarrow B \rightarrow C,$$

că sînt formate fiecare din cîte două substadii de transformare (*1a*, *1*, *2a*, *2b*) şi un substadiu de separare (*1c*, *2c*) [2].

1. *Descrierea procesului printr-un sistem de N ecuaţii cu N necunoscute*

Pentru bilanţul de materiale al reactoarelor *1* şi *2*, coloanelor de separare *4* şi *5* şi sistemului de coloane de separare *6*, se aplică un model matematic liniar descris într-o lucrare anterioară [2, 3].

Pentru bilanţul de materiale al echilibrului de fază în vasul de separare *3*, se utilizează relaţia cunoscută:

$$g_{i\,(34)} = \frac{g_{i\,(3)}}{1 + K_i \dfrac{\Sigma g_{i\,(35)}}{\Sigma g_{i\,(34)}}} \quad (i=A,B,C) \tag{1.1}$$

$$g_{i\,(35)} = g_{i\,(3)} - g_{i(34)} \quad (i=A,B,C) \tag{1.2}$$

unde:

$g_{i(34)}$, $g_{i(35)}$ este debitul de masă al componentului i care rezultă în fază lichidă, respectiv în fază de vapori, din vasul de separare *3* şi alimentează coloana de separare *4*, respectiv coloana de separare *5*;

$g_{i(3)}$ — debitul amestecului de componenţi i care alimentează vasul de separare *3*;

K_i — constanta de echilibru vapori-lichid a componentului i.

Procedînd în acest mod, a fost obţinut următorul sistem de ecuaţii:

Reactorul *1*:

$$x_1 = x_{10} + x_{46} \tag{2.1}$$
$$x_2 = 0{,}759590x_1 \tag{2.2}$$
$$x_3 = 0{,}208780x_1 \tag{2.3}$$
$$x_4 = 0{,}031630x_1 \tag{2.4}$$
$$x_5 = x_{11} + x_{47} \tag{2.5}$$
$$x_6 = 0{,}868432x_5 \tag{2.6}$$
$$x_7 = 0{,}131568x_5 \tag{2.7}$$
$$x_8 = x_{48} \tag{2.8}$$
$$x_9 = x_8 \tag{2.9}$$
$$x_{10} = 970 \tag{2.10}$$
$$x_{11} = 30 \tag{2.11}$$

Reactorul *2*:

$$x_{12} = x_2 \tag{2.12}$$
$$x_{13} = 0{,}531915x_{12} \tag{2.13}$$
$$x_{14} = 0{,}325511x_{12} \tag{2.14}$$
$$x_{15} = 0{,}142574x_{12} \tag{2.15}$$
$$x_{16} = x_3 + x_6 \tag{2.16}$$
$$x_{17} = 0{,}695410x_{16} \tag{2.17}$$
$$x_{18} = 0{,}304590x_{16} \tag{2.18}$$
$$x_{19} = x_4 + x_7 + x_9 \tag{2.19}$$
$$x_{20} = x_{19} \tag{2.20}$$

Vasul de separare a fazelor *3*:

$$x_{25} = \frac{x_{22}}{1 + 2{,}52301 \dfrac{x_{28} + x_{29} + x_{30}}{x_{25} + x_{26} + x_{27}}} \tag{2.21}$$

$$x_{26} = \frac{x_{23}}{1 + 1{,}56998 \dfrac{x_{28} + x_{29} + x_{30}}{x_{25} + x_{26} + x_{27}}} \tag{2.22}$$

$$x_{27} = \frac{x_{24}}{1 + 0{,}032915 \dfrac{x_{28} + x_{29} + x_{30}}{x_{25} + x_{26} + x_{27}}} \tag{2.23}$$

$$x_{28} = x_{22} - x_{25} \tag{2.24}$$
$$x_{29} = x_{23} - x_{26} \tag{2.25}$$
$$x_{30} = x_{24} - x_{27} \tag{2.26}$$
$$x_{22} = x_{13} + x_{43} + x_{52} \tag{2.27}$$
$$x_{23} = x_{14} + x_{17} + x_{44} \tag{2.28}$$
$$x_{24} = x_{15} + x_{18} + x_{20} + x_{45} + x_{53} \tag{2.29}$$
$$x_{21} = x_{22} + x_{23} + x_{24} \tag{2.30}$$

Coloana de separare *4*:

$$x_{31} = x_{25} + x_{26} + x_{27} \tag{2.31}$$
$$x_{43} = 0{,}1x_{25} \tag{2.32}$$
$$x_{44} = 0{,}5x_{26} \tag{2.33}$$
$$x_{45} = 0{,}2x_{27} \tag{2.34}$$
$$x_{32} = 0{,}9x_{25} \tag{2.35}$$
$$x_{33} = 0{,}5x_{26} \tag{2.36}$$
$$x_{34} = 0{,}8x_{27} \tag{2.37}$$

Coloana de separare *5*:

$$x_{35} = x_{28} + x_{29} + x_{30} \tag{2.38}$$
$$x_{46} = 0{,}75x_{28} \tag{2.39}$$
$$x_{47} = 0{,}75\ x_{29} \tag{2.40}$$
$$x_{48} = 0{,}75\ x_{30} \tag{2.41}$$
$$x_{49} = 0{,}25\ x_{28} \tag{2.42}$$
$$x_{50} = 0{,}25\ x_{29} \tag{2.43}$$
$$x_{51} = 0{,}25\ x_{30} \tag{2.44}$$

Sistemul de coloane de separare *6*:

$$x_{36} = x_{32} + x_{33} + x_{34} \tag{2.45}$$
$$x_{52} = 0{,}1\ x_{32} \tag{2.46}$$
$$x_{53} = 0{,}4\ x_{34} \tag{2.47}$$
$$x_{37} = 0{,}8\ x_{32} \tag{2.48}$$
$$x_{38} = 0{,}6\ x_{33} \tag{2.49}$$
$$x_{39} = 0{,}2\ x_{34} \tag{2.50}$$
$$x_{40} = 0{,}1\ x_{32} \tag{2.51}$$
$$x_{41} = 0{,}4\ x_{33} \tag{2.52}$$
$$x_{42} = 0{,}4\ x_{34} \tag{2.53}$$

Notaţiile variabilelor sînt indicate în tabelul 1.

Semnificaţia notaţiilor este prezentată în lucrările [2, 3].

Se constată că ecuaţiile neliniare ale sistemului de ecuaţii (2.1)—(2.53) sînt ecuaţiile (2.21)—(2.23), corespunzătoare echilibrului vapori-lichid al componenţilor în vasul de separare *3*.

2. *Constituirea sistemului de n ecuații cu n necunoscute de dimensiunea minimă necesară pentru obținerea convergenței*

Combinînd succesiv ecuațiile (2.27), (2.13), (2.12), (2.2), (2.1), (2.39), (2.32), (2.46), (2.35), respectiv, (2.28), (2.14), (2.12), (2.2), (2.1), (2.39), (2.17), (2.16), (2.3), (2.6), (2.5), (2.40), (2.33), și (2.29), (2.15), (2.12), (2.2), (2.1), (2.18), (2.16), (2.3), (2.6), (2.5), (2.39), (2.40), (2.19), (2.4), (2.7), (2.9), (2.8), (2.41), (2.34), (2.47), (2.37), rezultă:

$$x_{22} = c^{+}_{A(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, x_{10} + c^{+}_{A(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + \\ + c^{+}_{A(43)}\, x_{25} + c^{+}_{A(63)}\, c^{+}_{A(46)}\, x_{25} = 391{,}9162 + \\ + 0{,}303028\, x_{28} + 0{,}19\, x_{25} \qquad (2.27)\ \mathrm{I}$$

$$x_{23} = c^{+}_{B(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, x_{10} + c^{+}_{B(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + \\ + c^{+}_{B(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1a\ 2b)}\, x_{10} + c^{+}_{B(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1a\ 2b)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + \\ + c^{+}_{B(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1b\ 2b)}\, x_{11} + c^{+}_{B(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1b\ 2b)}\, c^{+}_{B(5\ 1b)}\, x_{29} + \\ + c^{+}_{B(43)}\, x_{26} = 398{,}7868 + 0{,}5\, x_{26} + 0{,}294332\, x_{28} + \\ + 0{,}452937 x_{29} \qquad (2.28)\ \mathrm{I}$$

$$x_{24} = c^{+}_{C(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, x_{10} + c^{+}_{C(2a\ 3)}\, c^{+}_{A(1a\ 2a)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + \\ + c^{+}_{C(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1a\ 2b)} x_{10} + c^{+}_{C(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1a\ 2b)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + \\ + c^{+}_{C(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1b\ 2b)}\, x_{11} + c^{+}_{C(2b\ 3)}\, c^{+}_{B(1b\ 2b)}\, c^{+}_{B(5\ 1b)}\, x_{29} + \\ + c^{+}_{C(1a\ 2c)}\, x_{10} + c^{+}_{C(1a\ 2c)}\, c^{+}_{A(5\ 1a)}\, x_{28} + c^{+}_{C(1b\ 2c)}\, x_{11} + \\ + c^{+}_{C(1b\ 2c)}\, c^{+}_{B(5\ 1b)}\, x_{29} + c^{+}_{C(5\ 1c)}\, x_{30} + c^{+}_{C(43)}\, x_{27} + \\ + c^{+}_{C(63)}\, c^{+}_{C(46)}\, x_{27} = 209{,}2970 + 0{,}52 x_{27} + 0{,}152640\, x_{28} + \\ + 0{,}297063\, x_{29} + 0{,}75\, x_{30} \qquad (2.29)\ \mathrm{I}$$

Ecuațiile neliniare (2.21)—(2.23) împreună cu ecuațiile liniare (2.24)—(2.26), (2.27)I — (2.29)I constituie un sistem de 9 ecuații cu 9 necunoscute. El reprezintă sistemul de ecuații de dimensiunea minimă necesară pentru obținerea convergenței, deoarece numărul ecuațiilor liniare reprezintă diferența dintre numărul necunoscutelor din ecuațiile neliniare și numărul ecuațiilor neliniare (9—3 = 6).

3. *Rezolvarea sistemului de n ecuații cu n necunoscute*

Sistemul de ecuații (2.21)—(2.26), (2.27)I—(2.29)I a fost rezolvat ca un sistem de ecuații neliniare, printr-o metodă iterativă obișnuită.

Criteriul de convergență și valoarea convergenței considerate au fost:

$$\left| \frac{(x_{22} + x_{23} + x_{24})_{m+1}}{(x_{22} + x_{23} + x_{24})_m} - 1 \right| \leqslant 10^{-5}$$

unde numărătorul și numitorul se referă la valorile corespunzătoare iterației $m + 1$, respectiv m.

Soluția sistemului de ecuații este:

$$x_{22} = 520{,}5952$$
$$x_{23} = 918{,}9394$$
$$x_{24} = 745{,}7993$$
$$x_{25} = 257{,}2451$$
$$x_{26} = 561{,}3445$$
$$x_{27} = 735{,}9701$$
$$x_{28} = 263{,}3501$$
$$x_{29} = 357{,}5948$$
$$x_{30} = 9{,}8292$$

Calculele au fost efectuate pe baza unui algoritm, utilizînd un calculator electronic Helwett-Packard 9100.

4. *Transformarea sistemului de N ecuații cu N necunoscute într-un sistem de N—n ecuații liniare cu N—n necunoscute*

Sistemul de ecuații (2.1)—(2.53) se transformă într-un sistem de 53—9 = 44 ecuații liniare cu 44 de necunoscute prin eliminarea ecuațiilor (2.21)—(2.26) și a ecuațiilor (2.27)—(2.29) liniar-dependente de unele ecuații ale sistemului de ecuații (2.1)—(2.53).

5. *Rezolvarea sistemului de N—n ecuații cu N—n necunoscute*

Sistemul de ecuații liniare obținut în modul descris la punctul 4 a fost rezolvat prin metoda substituției. Soluția sistemului este indicată în tabelul 1.

Rezultatele obținute concordă cu cele din lucrarea lui R o s e n [1].

Tabelul 1

BILANȚUL DE MATERIALE AL SCHEMEI

	Intrare	Ieșire
Reactorul 1		
$x_{10} = f_{A(0\ 1a)}$	970	
$x_{46} = g_{A(5\ 1a)}$	197,51	
$x_2 = g_{A(1a\ 2a)}$	—	886,83
$x_3 = g_{B(1a\ 2b)}$	—	243,75
$x_4 = g_{C(1a\ 2c)}$	—	36,93
$x_1 = \Sigma g_{i(1a)}$	1167,51	1167,51
$x_{11} = f_{B(0\ 1b)}$	30	—
$x_{47} = g_{B(5\ 1b)}$	268,19	—
$x_6 = g_{B(1b\ 2b)}$	—	258,96
$x_7 = g_{C(1b\ 2c)}$	—	39,23
$x_5 = \Sigma g_{i(1b)}$	298,19	298,19
$x_{48} = g_{C(5\ 1c)}$	7,37	—
$x_9 = g_{C(1c\ 2c)}$	—	7,37
$x_8 = \Sigma g_{i(1c)}$	7,37	7,37
Reactorul 2		
$x_2 = g_{A(1a\ 2a)}$	886,83	—
$x_{13} = g_{A(2a\ 3)}$	—	471,72
$x_{14} = g_{B(2a\ 3)}$	—	288,67
$x_{15} = g_{C(2a\ 3)}$	—	126,44
$x_{12} = \Sigma g_{i(2a)}$	886,83	886,83
$x_3 = g_{B(1a\ 2b)}$	243,75	—
$x_6 = g_{B(1b\ 2b)}$	258,96	—
$x_{17} = g_{B(2b\ 3)}$	—	349,59
$x_{18} = g_{C(2b\ 3)}$	—	153,12
$x_{16} = \Sigma g_{i(2b)}$	502,71	502,71
$x_4 = g_{C(1a\ 2c)}$	36,93	—
$x_7 = g_{C(1b\ 2c)}$	39,23	—
$x_9 = g_{C(1c\ 2c)}$	7,37	—
$x_{20} = g_{C(2c\ 3)}$	—	83,53
$x_{19} = \Sigma g_{i(2c)}$	83,53	83,53

Tabelul 1 *(continuare)*

	Intrare	Ieşire
Vasul de separare a fazelor 3		
$x_{13} = g_{A(2a\ 3)}$	471,72	—
$x_{14} = g_{B(2a\ 3)}$	288,67	—
$x_{15} = g_{C(2a\ 3)}$	126,44	—
$x_{17} = g_{B(2b\ 3)}$	349,59	—
$x_{18} = g_{C(2b\ 3)}$	153,12	—
$x_{20} = g_{C(2c\ 3)}$	83,53	—
$x_{43} = g_{A(43)}$	25,73	—
$x_{44} = g_{B(43)}$	280,67	—
$x_{45} = g_{C(43)}$	147,20	—
$x_{52} = g_{A(63)}$	23,15	—
$x_{53} = g_{C(63)}$	235,51	—
$x_{25} = g_{A(34)}$	—	257,25
$x_{26} = g_{B(34)}$	—	561,34
$x_{27} = g_{C(34)}$	—	735,97
$x_{28} = g_{A(35)}$	—	263,35
$x_{29} = g_{B(35)}$	—	357,59
$x_{30} = g_{C(35)}$	—	9,83
$x_{21} = \Sigma g_{f(3)}$	2185,33	2185,33
$x_{22} = g_{A(3)}$	520,59	520,59
$x_{23} = g_{B(3)}$	918,94	918,94
$x_{24} = g_{C(3)}$	745,80	745,80
Coloana de separare 4		
$x_{25} = g_{A(34)}$	257,25	—
$x_{26} = g_{B(34)}$	561,34	—
$x_{27} = g_{C(34)}$	735,97	—
$x_{43} = g_{A(43)}$	—	25,73
$x_{44} = g_{B(43)}$	—	280,67
$x_{45} = g_{C(43)}$	—	147,20
$x_{32} = g_{A(46)}$	—	231,52
$x_{33} = g_{B(46)}$	—	280,67
$x_{34} = g_{C(46)}$	—	588,77
$x_{31} = \Sigma g_{f(4)}$	1154,56	1154,56
Coloana de separare 5		
$x_{28} = g_{A(35)}$	263,35	—
$x_{29} = g_{C(35)}$	357,59	—
$x_{30} = g_{C(35)}$	9,83	—
$x_{46} = g_{A(5\ 1a)}$	—	197,51
$x_{17} = g_{B(5\ 1b)}$	—	268,19
$x_{48} = g_{C(5\ 1c)}$	—	7,37
$x_{49} = p_{A(5)}$	—	65,84
$x_{50} = p_{B(5)}$	—	89,40
$x_{51} = p_{C(5)}$	—	2,46
$x_{35} = \Sigma g_{f(5)}$	630,77	630,77
Sistemul de coloane de separare 6		
$x_{32} = g_{A(46)}$	231,52	—
$x_{33} = g_{B(46)}$	280,67	—
$x_{34} = g_{C(46)}$	588,77	—
$x_{52} = g_{A(63)}$	—	23,15
$x_{53} = g_{C(63)}$	—	235,51
$x_{37} = p_{A(6)1}$	—	185,22
$x_{38} = p_{B(6)1}$	—	168,40
$x_{39} = p_{C(6)1}$	—	117,75
$x_{40} = p_{A(6)2}$	—	23,15
$x_{41} = p_{B(6)2}$	—	112,27
$x_{42} = p_{C(6)2}$	—	235,51
$x_{36} = \Sigma g_{f(6)}$	1100,96	1100,96

Concluzii

Metoda prezentată serveşte la rezolvarea unor probleme de modelare a schemelor complexe exprimate prin relaţii neliniare.

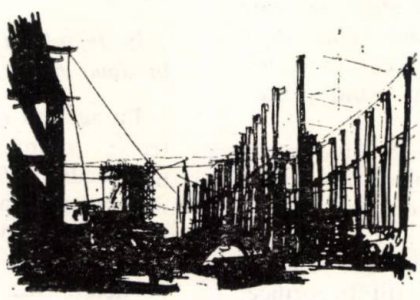
Ea se aplică problemelor care pot fi descrise prin sisteme de N ecuaţii cu N necunoscute.

Conform acestei metode, modelarea procesului se face prin modelarea unui sistem de ecuaţii de dimensiunea minimă necesară pentru rezolvarea ecuaţiilor neliniare şi prin liniarizarea, cu ajutorul soluţiei obţinute, a sistemului iniţial de ecuaţii.

Avantajele metodei constau în reducerea timpului de calcul necesar pentru obţinerea convergenţei date, îmbunătăţirea preciziei de calcul şi posibilitatea utilizării unor calculatoare electronice de capacităţi reduse.

Bibliografie

1. Rosen, E. M. Chem. Eng. Progr., 58, 1962. p. 69.
2. Badea, L. Rev. Chim., 26, 1975, p. 384.
3. Badea, L. Rev. Roumaine Chim., 20, 1975, p. 100 1



SAVA PORNEALĂ

Calculul termic al instalaţiilor frigorifice

D. C. 621.56

By means of the relations proposed (1), different types of installations met with in refrigerating technique are analysed. Under working conditions known for an installation, it is possible to establish the maximum number of distinct and unknown equations. The system of equations has also been written for the cases analysed and indications are given on the magnitudes which can be chosen as parameters when such is the case. One analyses also a portion from an installation which corresponds to the case when open circuits occur and the notion of fictive node has been introduced.

Într-o lucrare anterioară [1], autorul a stabilit o formulă de calcul al numărului maxim de ecuaţii distincte, care se poate scrie pentru o instalaţie dată, în baza legilor conservării masei şi energiei aplicate diferitelor sisteme termoenergetice. Această formulă are următoarea formă:

$$n_t = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \ldots k \cdot l_k - k + n_e + s \quad (1)$$

unde:

n_t este numărul maxim de ecuaţii de bilanţ de masă (b.m.) şi bilanţ energetic (b.e.);

$l_1, l_2, l_3, \ldots l_k$ — numărul de noduri distincte, maşini şi aparate prin amestec, precum şi intersecţia conductelor prin care circulă diferite fluide, în care participă 1, 2, 3 . . şi, respectiv, k componenţi;

k — numărul componenţilor care se amestecă în cele n' noduri distincte ($n' = l_1 + l_2 + \ldots l_k$);

n_e — numărul de noduri pentru care are sens scrierea ecuaţiilor de bilanţ energetic ($n_e \leqslant n$), unde n este numărul total de noduri;

s — numărul total al aparatelor schimbătoare de căldură prin suprafaţă şi noduri la care debitele de fluide care intră sînt egale cu cele care ies, două cîte două, avînd şi concentraţii egale.

S-a precizat în lucrarea [1] că $n \geq 2$. Cînd există un singur nod, acesta va fi echivalent cu un aparat din grupa a doua şi va fi luat în considerare prin mărirea lui s cu 1, şi în acest caz $n_t = s$.

Utilizînd formula propusă, se va face analiza succintă a diferitelor tipuri de instalaţii frigorifice.

a. *Instalaţia frigorifică cu comprimare de vapori într-o treaptă*

Conform figurii 1, rezultă următoarele elemente ale instalaţiei:

$k = 1$ (agentul frigorific), $l_1 = l_2 = l_3 = \ldots l_k = n = n_e = 0$,

$s = 5$, şi anume: condensatorul, subrăcitorul, vaporizatorul, compresorul şi separatorul de lichid. Aparatul SL, deşi este prin amestec, conform [1], se consideră că este de tipul s, iar ecuaţia de bilanţ de masă pe acest aparat nu mai are sens. Deci, $n_t = s = 5$ ecuaţii de b.e. independente, şi anume:

$$\begin{cases} m_1(h_1 - h_0) = Q_0 & \text{(b.e. pe } V\text{)} \\ m_1 h_1 + m h_{4'} = m_1 \cdot h_0 + m h_1 & \text{(b.e. pe } SL\text{)} \\ m(h_2 - h_1) = P & \text{(b.e. pe } C\text{)} \\ m(h_2 - h_3) = Q_k & \text{(b.e. pe } K\text{)} \\ m(h_3 - h_{3'}) = Q_{SR} & \text{(b.e. pe } SR\text{)} \end{cases} \quad (2)$$

Din aceste cinci ecuaţii se pot determina cinci mărimi necunoscute, şi anume: debitele de agent frigorific m şi m_1, sarcina termică a condensatorului Q_K, sarcina termică a subrăcitorului Q_{SR} şi puterea P consumată de compresor. Deci, problema este determinată.

b. *Instalaţia frigorifică cu comprimare de vapori în două trepte, cu un nivel de temperatură (fig. 2)*

La această instalaţie apar două aparate prin amestec, şi anume, separatorul de lichid SL şi butelia intermediară BI, care, conform [1], se pot considera de tipul s. În acest caz $s = 7$: cele două compresoare C_1 şi C_2, vaporizatorul V, condensatorul K, subrăcitorul SR, butelia intermediară BI şi separatorul de lichid SL.

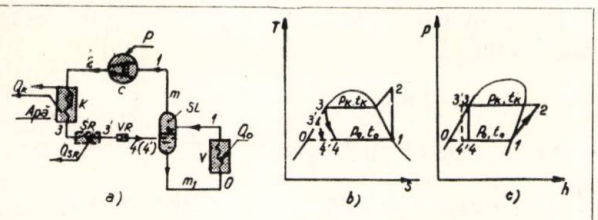


Fig. 1. Schema instalației frigorifice cu comprimare de vapori într-o treaptă (*a*) și reprezentarea ciclului în diagrama $T-s$ (*b*) și $p-h$ (*c*):

K— condensator; *C*—compresor; *V*—vaporizator; *SR*— subrăcitor; *VR*—ventil de laminare; *SL*—separator de lichid.

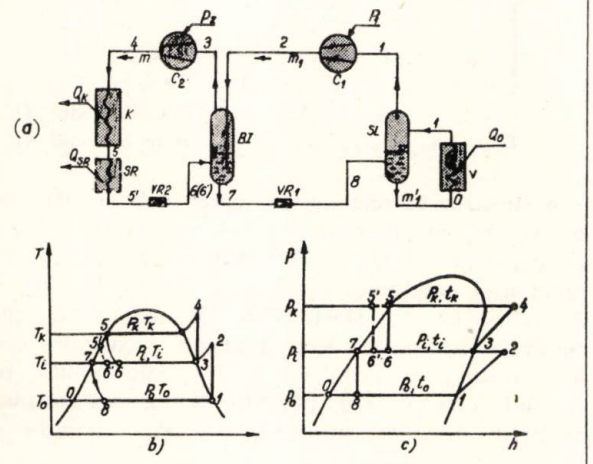


Fig. 2. Schema instalației frigorifice cu comprimare de vapori, în două trepte (*a*) și reprezentarea ciclului în diagrama T—s (*b*) și p—h (*c*).

Deci, $n_t = s = 7$ ecuații de b.e. care au forma:

$$\begin{cases} m'_1(h_1-h_0) = Q_0 & \text{(b.e. pe } V) \\ m'_1h_1 + m_1h_8 = m'_1 \cdot h_0 + m_1h_1 & \text{(b.e. pe } SL) \\ m_1(h_2-h_1) = P_1 & \text{(b.e. pe } C_1) \\ m_1h_2 + mh_6' = m_1h_7 + mh_3 & \text{(b.e. pe } BI) \\ m(h_4-h_3) = P_2 & \text{(b.e. pe } C_2) \\ m(h_4-h_5) = Q_K & \text{(b.e. pe } K) \\ m(h_5-h_5') = Q_{SR} & \text{(b.e. pe } SR) \end{cases} \quad (3)$$

În condiții de lucru date, cînd se cunosc temperaturile t_0, t_i, t_k, t_5 și capacitatea frigorifică Q_0, din cele 7 ecuații scrise se pot determina următoarele mărimi necunoscute: debitele de agent m'_1, m_1 și m, sarcina condensatorului Q_K, a subrăcitorului Q_{SR} și puterile P_1 și P_2 consumate de cele două compresoare.

c. *Instalația frigorifică cu freon, în două trepte, cu un nivel de temperatură*

În cazul freonilor este indicat să se utilizeze schimbătoarele de căldură de tip recuperativ: SC_1, SC_2, SC_3 (fig. 3). În figura 4 se reprezintă procesul în diagrama $p-h$, unde cu $2L$, $4L$ s-au notat stările-limită la refularea compresoarelor, cînd există supraîncălzirea vaporilor.

În figura 5 se prezintă schema simplificată (cu noduri) a instalației. Apar două noduri distincte A și B, deci $n' = n = 2$. Celelalte elemente care apar în formula (1) sînt: $k = 1$ și, deci, $l_1 = n = 2$, apoi $n_e = 1$ (nodul A) $s = 8$ (SC_1, SC_2, SC_3, K, V, C_1, C_2, și RI). Deci, $n_t = l_1 - k + n_e + s = 2 - 1 + 1 + 8 = 10$.

Se pot scrie 10 ecuații de bilanț distincte, dintre care 9 ecuații sînt de bilanț energetic și o singură ecuație de bilanț de masă.

Conform [1] se poate considera nodul B ca fiind echivalent cu un aparat de tip s. În acest caz, elementele de calcul sînt: $s = 9$, $n = 1$, $l_1 = 1$, $n_e = 1$, iar $n_t = 1 - 1 + 1 + 9 = 10$. Ecuațiile care se pot scrie sînt:

$$\begin{cases} m_1(h_{11}-h_{10}) = Q_0 & \text{(b.e. pe } V) \\ m_3(h_4-h_5) = Q_K & \text{(b.e. pe } K) \\ m_1(h_1-h_{11}) = m_3(h_5-h_6) & \text{(b.e. pe } SC_2) \\ m_1(h_2-h_1) = P_1 & \text{(b.e. pe } C_1) \\ m_3(h_4-h_3) = P_2 & \text{(b.e. pe } C_2) \\ m_1(h_2-h_{2A}) = Q_{RI} & \text{(b.e. pe } RI) \\ m_2(h_7'-h_7) = m_1(h_6-h_9) & \text{(b.e. pe } SC_3) \\ m_1(h_{2A}-h_{2B}) = m_2(h_8-h_7') & \text{(b.e. pe } SC_1) \\ m_1h_{2B} + m_2h_8 = m_3h_3 & \text{(b.e. în nodul } A) \\ m_1 + m_2 = m_3 & \text{(b.m. în nodul } A) \end{cases} \quad (4)$$

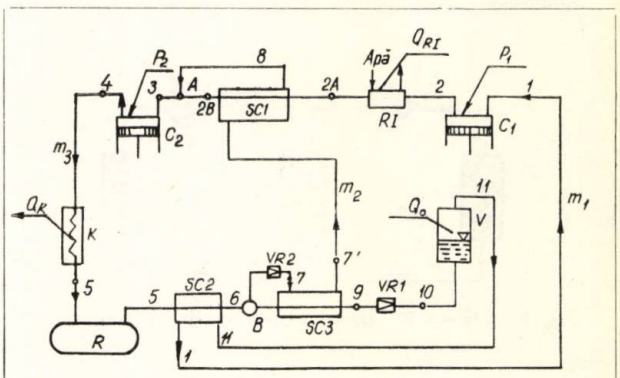


Fig. 3. Schema instalației frigorifice cu freon, în două trepte, cu un nivel de temperatură.

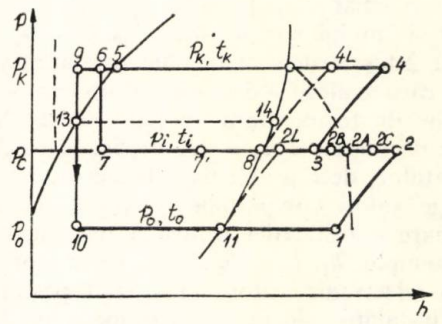


Fig. 4. Reprezentarea ciclului în diagrama p—h.

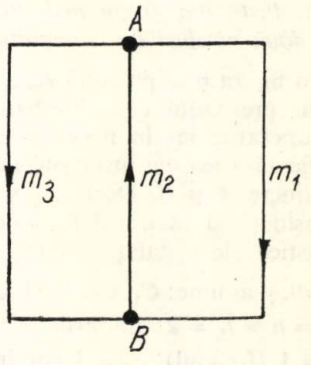


Fig. 5. Schema simplificată.

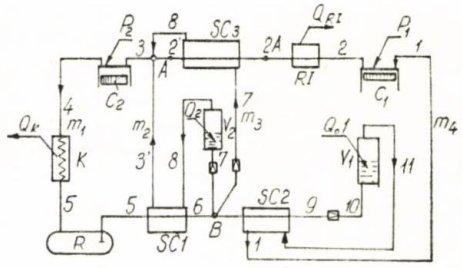


Fig. 6. Schema instalației frigorifice cu freon, în două trepte, cu două niveluri de temperatură.

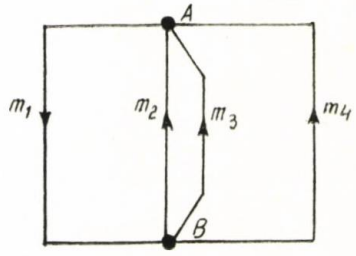


Fig. 7. Schema simplificată.

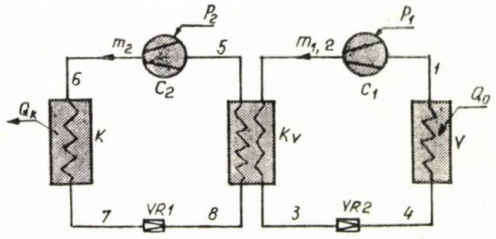


Fig. 8. Schema instalației frigorifice în cascadă.

Apar următoarele necunoscute: debitele m_1, m_2, m_3, sarcina termică a condensatorului Q_K și a răcitorului intermediar Q_{RI}, puterile P_1 și P_2 ale compresoarelor și entalpiile h_1, h_3, $h_9 = h_{10}$, $h_6 = h_7$, $h_{7'}$, h_{2B}.

Starea $2A$ este determinată de presiunea intermediară p_i care se alege și de temperatura care se adoptă în funcție de temperatura apei de răcire. Numărul total de necunoscute $n_n = 13$, depășește cu 3 numărul ecuațiilor, deci problema este nedeterminată. Se pot alege valori compatibile cu condițiile fizice de funcționare a instalației pentru 3 mărimi, care pot fi, de exemplu, h_1, h_3 și $h_9 = h_{10}$. Cu ajutorul calculatorului electronic autorul a studiat performanțele acestei instalații, alegînd ca parametri pe h_1, h_3 și $h_9 = h_{10}$ [3].

d. *Instalația frigorifică cu freon, în două trepte cu două niveluri de temperatură*

În figura 6 se prezintă schema unei asemenea instalații, prevăzută cu schimbătoare de căldură de tip recuperativ, iar în figura 7 este redată schema simplificată a acestei instalații, în care se indică nodurile distincte A și B. Deci, $n' = n = 2$. În cazul în care se consideră și răcitorul intermediar, elementele caracteristice ale instalației sînt:

$s = 9$, și anume: C_1, C_2, V_1, V_2, SC_1, SC_2, SC_3, K și RI.

$n' = n = l_1 = 2$: nodurile A și B.

$k = 1$ (freonul), $n_e = 1$ (nodul A)

Deci, numărul de ecuații distincte care pot fi scrise este:

$$n_t = 2-1+1+9 = 11$$

Aceste ecuații au forma:

$$\begin{cases} m_4(h_{11}-h_{10}) = Q_{01} & \text{(b.e. pe } V_1) \\ m_2(h_8-h_7) = Q_{02} & \text{(b.e. pe } V_2) \\ m_4(h_2-h_1) = P_1 & \text{(b.e. pe } C_1) \\ m_1(h_4-h_3) = P_2 & \text{(b.e. pe } C_2) \\ m_1(h_4-h_5) = Q_K & \text{(b.e. pe } K) \\ m_4(h_1-h_{11}) = m_4(h_6-h_9) & \text{(b.e. pe } SC_2) \\ m_1(h_5-h_6) = m_2(h_{3'}-h_8) & \text{(b.e. pe } SC_1) \\ m_4(h_2-h_{2A}) = Q_{RI} & \text{(b.e. pe } RI) \\ m_3(h_8-h_7) = m_4(h_{2A}-h_{2'}) & \text{(b.e. pe } SC_3) \\ m_2h_{3'} + m_3h_8 + m_4h_{2'} = m_1h_3 & \text{(b.e. în nodul } A) \\ m_2 + m_3 + m_4 = m_1 & \text{(b.m. în nodul } A) \end{cases} \quad (5)$$

Apar următoarele necunoscute: debitele de agent m_1, m_2, m_3, m_4, puterile P_1 și P_2, sarcinile termice ale condensatorului Q_K și răcitorului intermediar Q_{RI}, precum și entalpiile: h_1, $h_3 = h_{3'}$, $h_6 = h_7$, $h_9 = h_{10}$, $h_{2'}$. S-a admis $h_3 = h_{3'}$. Deci, există 13 necunoscute, adică cu două mai multe decît numărul ecuațiilor, astfel încît rezultă că problema este nedeterminată, prezentînd două grade de libertate. Se aleg ca parametri entalpiile h_1 și h_3, și problema devine determinată.

e. *Instalația în cascadă*

În figura 8 este reprezentată schema de principiu a unei instalații frigorifice în cascadă, în două trepte, cu doi agenți frigorifici, cu un singur nivel de temperatură. În conformitate cu [1], deoarece nu există nici un nod, se poate considera $k = 1$ și, ca urmare, $n = 0$, iar $s = 5$ (vaporizatorul V, condensatorul K, condensator-vaporizatorul K—V și compresoarele C_1 și C_2). Deci, $n_t = s = 5$. Aceste ecuații distincte sînt:

$$\begin{cases} m_1(h_1-h_4) = Q_0 & \text{(b.e. pe } V) \\ m_1(h_2-h_1) = P_1 & \text{(b.e. pe } C_1) \\ m_2(h_6-h_5) = P_2 & \text{(b.e. pe } C_2) \\ m_2(h_6-h_7) = Q_K & \text{(b.e. pe } K) \\ m_2(h_5-h_8) = m_1(h_2-h_3) & \text{(b.e. pe } K-V) \end{cases} \quad (6)$$

Din aceste 5 ecuații se pot determina 5 necunoscute: m_1, m_2, P_1, P_2 și Q_k. Calculul se face în mod similar și pentru alte scheme de instalații în cascadă.

f. *Instalația frigorifică prin absorbție într-o treaptă*

În figura 9 este reprezentată schema de principiu a acestei instalații, care cuprinde următoarele aparate: generatorul de vapori GV, absorberul Ab, vaporizatorul V, condensatorul K, subrăcitorul SR, schimbătorul de căldură soluție bogată — soluție săracă SS și pompa P.

Generatorul de vapori este format din fierbător, coloană de rectificare și condensator de reflux.

Diagrama procesului în coordonate h—ξ (entalpie-concentrație) este redată în figura 10, unde p_k și p_o reprezintă presiunea de condensare și, respectiv, presiunea de vaporizare. Calculul se face considerînd generatorul de vapori ca un singur nod (fig. 11).

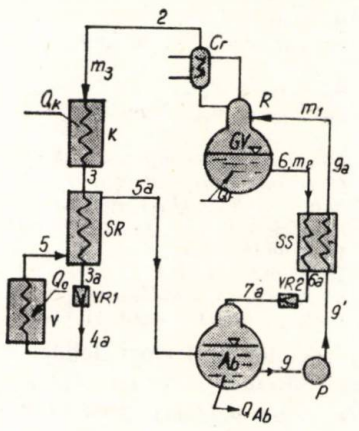


Fig. 9. Schema instalației frigorifice prin absorbție într-o treaptă.

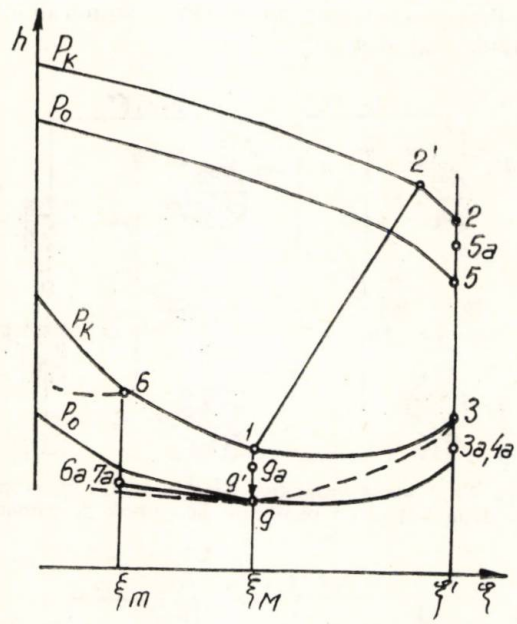


Fig. 10. Reprezentarea procesului în diagrama h—ξ.

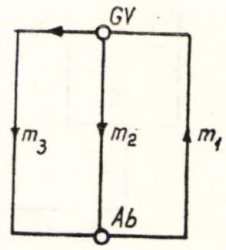


Fig. 11. Schema simplificată.

Elementele caracteristice sînt: $k=2$ (amoniac și apă), $n=2$ (absorberul și generatorul de vapori), $l_1=0$, $l_2=n_e=n=2$, iar $s=5$ (condensatorul K, vaporizatorul V, subrăcitorul SR, schimbătorul de căldură SS, pompa P). Se determină numărul ecuațiilor distincte:

$$n_t = 0 + 2.2 - 2 + 2 + 5 = 9$$

Aceste ecuații sînt:

$$\begin{cases} m_1 = m_2 + m_3 & \text{(b.m. pe } GV\text{)} \\ m_1 \cdot \zeta_M = m_2 \cdot \zeta_m + m_3 \zeta'' & \text{(b.m. pentru } NH_3 \text{ pe } GV\text{)} \\ m_1 h_{9a} + Q_F = m_2 h_6 + m_3 h_2 & \text{(b.e. pe } GV\text{)} \\ m_3(h_2 - h_3) = Q_K & \text{(b.e. pe } K\text{)} \\ m_3(h_3 - h_{3a}) = m_3(h_{5a} - h_5) & \text{(b.e. pe } SR\text{)} \\ m_3(h_5 - h_{4a}) = Q_0 & \text{(b.e. pe } V\text{)} \\ m_3 h_{5a} + m_2 h_{7a} = m_1 h_9 + Q_{Ab} & \text{(b.e. pe } Ab\text{)} \\ m_1(h_{9'} - h_9) = P_p & \text{(b.e. pe } P\text{)} \\ m_2(h_6 - h_{6a}) = m_1(h_{9a} - h_{9'}) & \text{(b.e. pe } SS\text{)} \end{cases} \quad (7)$$

Puterea P_p consumată de pompa de soluție bogată se poate determina prin calcul. Apar următoarele necunoscute: debitele masice m_1, m_2 și m_3, sarcinile termice Q_F, Q_{Ab}, Q_K, precum și entalpiile stărilor $6a$, $9a$, $5a$, $3a$ și $9'$. Deci, $n_n=11$, încît există două grade de libertate.

De obicei, problema se rezolvă impunînd valorile pentru h_{9a} și h_{5a}.

g. *Instalația frigorifică prin absorbție, în două trepte, cu compensare cu soluție bogată*

Schema de principiu a acestei instalații este prezentată în figura 12, iar schema simplificată, în care sînt arătate nodurile cu legăturile dintre ele, se poate urmări în figura 13. În cazul în care se neglijează creșterea entalpiei în pompe, elementele de calcul sînt:

$s = 4$; K, V, SS_I, SS_{II}
$n = 5$; GV_I, GV_{II}, Ab_I, Ab_{II} și nodul A
$k = 2$; apa și amoniacul
$l_1 = 1$; nodul A
$l_2 = n_e = 4$; GV_I, GV_{II}, Ab_I și Ab_{II}

Rezultă:

$$n_t = 1 + 2 \cdot 4 - 2 + 4 + 4 = 15 \text{ (ecuații).}$$

Acestea sînt:

$$\begin{cases} m_2 + m_8 = m_1 + m_3 & \text{(b.m. pe } GV_I\text{)} \\ m_2 \cdot \zeta_{MI} + m_8 \cdot \zeta_{MII} = m_1 \cdot \zeta_{mI} + m_3 \cdot \zeta''_I & \text{(b.m. în amoniac pe } GV_I\text{)} \\ m_1 + m_6 = m_2 & \text{(b.m. pe } Ab_I\text{)} \\ m_1 \cdot \zeta_{mI} + m_6 \zeta'' = m_2 \cdot \zeta_{MI} & \text{(b.m. în amoniac pe } Ab_I\text{)} \\ m_3 + m_4 = m_5 & \text{(b.m. pe } Ab_{II}\text{)} \\ m_3 \cdot \zeta''_I + m_4 \cdot \zeta_{MII} = m_5 \cdot \zeta_{MII} & \text{(b.m. în amoniac pe } Ab_{II}\text{)} \\ m_5 = m_7 + m_8 & \text{(b.m. în nodul } A\text{)} \\ Q_{FI} + m_2 h_{9aI} + m_8 h_{9aII} = m_1 h_{6I} + m_3 h_{2I} & \text{(b.e. pe } GV_I\text{)} \\ m_1 h_{7I} + m_6 h_5 = Q_{AbI} + m_2 h_{9I} & \text{(b.e. pe } Ab_I\text{)} \\ m_3 h_{2I} + m_4 h_{7II} = Q_{AbII} + m_5 h_{9II} & \text{(b.e. pe } Ab_{II}\text{)} \\ Q_{FII} - Q_R + m_7 h_{9aII} = m_4 h_{6II} + m_6 h_{2II} & \text{(b.e. pe } GV_{II}\text{)} \\ Q_0 = m_6(h_5 - h_4) & \text{(b.e. pe } V\text{)} \\ Q_K = m_6(h_{2II} - h_3) & \text{(b.e. pe } K\text{)} \\ m_1(h_{6I} - h_{6aI}) = m_2(h_{9aI} - h_{9'I}) & \text{(b.e. pe } SS_I\text{)} \\ m_4(h_{6II} - h_{6aII}) = m_5(h_{9aII} - h_{9'II}) & \text{(b.e. pe } SS_{II}\text{)} \end{cases} \quad (8)$$

În condiții de lucru date, cînd se cunosc presiunile p_0 (de vaporizare), $p_k=p_{FII}$ (de condensare), p_i (presiunea intermediară), temperatura agentului de încălzire și concentrația vaporilor rectificați ξ'', există următoarele mărimi necunoscute: 8 debite masice (m_1, m_2, $\cdots m_8$), sarcinile termice Q_{FI}, $(Q_{FII}-Q_R)$, Q_{AbI}, Q_{AbII}, Q_K și entalpiile h_{9aI}, h_{9aII}, h_{6aI} și h_{6aII}. Deci, sînt 17 necunoscute și numai 15 ecuații, astfel încît problema este nedeterminată și prezintă două grade de libertate. De obicei se impun h_{9aI} și h_{9aII} și problema devine determinată. În continuare se poate

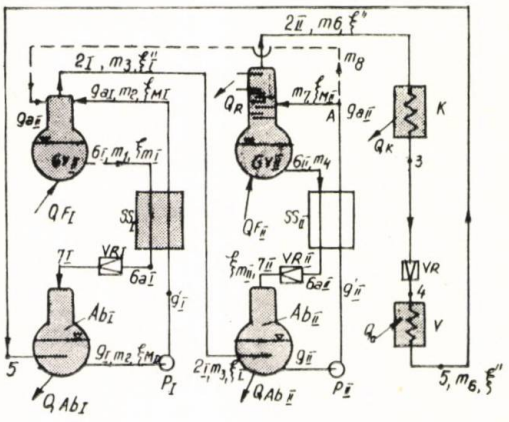


Fig. 12. Schema instalației frigorifice prin absorbție, în două trepte, cu compensare cu soluție bogată.

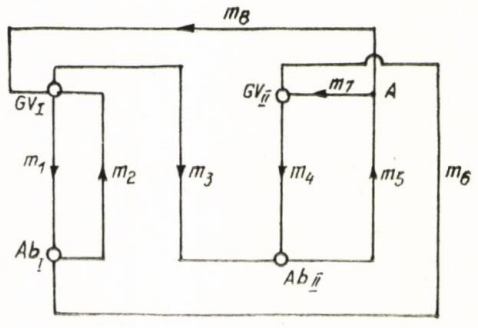


Fig. 13. Schema simplificată.

stabili polul rectificării conform [2] și se determină Q_R și, apoi, Q_{FII}.

În mod similar se poate face analiza instalației frigorifice prin absorbție, în două trepte, cu compensare cu soluție săracă.

Sistemul de ecuații dat se poate prezenta și sub altă formă, dar cu același număr de ecuații.

h. *Instalația frigorifică prin absorbție, în două trepte, cu rectificare la ambele fierbătoare*

Schema de principiu este indicată în figura 14, iar schema simplificată, în figura 15. În acest caz, concentrațiile vaporilor rectificați în cele două generatoare de vapori fiind practic egale, nu mai este necesară o legătură suplimentară între cele două trepte.

Elementele caracteristice sînt:

$n = 4$; GV_I, GV_{II}, Ab_I și Ab_{II}.
$n' = 2$; GV_I și GV_{II} sau Ab_I și Ab_{II}, deoarece, conform [1], nodurile GV_I și Ab_I precum și GV_{II} și Ab_{II} sînt identice.
$s = 4$; V, K, SS_I, SS_{II}
$k = 2$; apa și amoniacul
$l_1 = 0$; $n' = l_2 = 2$; $n_e = n = 4$

Deoarece există 4 noduri, două cîte două identice, conform [1], în formula (1) nu mai apare k și deci:

$$n_t = 2 \cdot 2 + 4 + 4 = 12 \text{ (ecuații distincte)}$$

Aceste 12 ecuații se pot prezenta, de exemplu, sub următoarea formă:

$$\begin{cases} m_2 = m_3 + m_1 & \text{(b.m. pe } GV_I\text{)} \\ m_2 \cdot \zeta_{MI} = m_3 \zeta'' + m_1 \cdot \zeta_{mI} & \text{(b.m. în amoniac pe } GV_I\text{)} \\ m_5 = m_3 + m_4 & \text{(b.m. pe } GV_{II}\text{)} \\ m_5 \cdot \zeta_{MII} = m_3 \zeta'' + m_4 \cdot \zeta_{mII} & \text{(b.m. în amoniac pe } GV_{II}\text{)} \\ Q_{FI} + m_2 h_{9aI} = m_1 h_{6I} + m_3 h_{2I} & \text{(b.e. pe } GV_I\text{)} \\ Q_{FII} + m_5 h_{9aII} = m_3 h'_{2II} + m_4 h_{6II} & \text{(b.e. pe } GV_{II}\text{)} \\ m_1 h_7 + m_3 h_5 = Q_{AbI} + m_2 h_{9I} & \text{(b.e. pe } Ab_I\text{)} \\ m_3 h_{2I} + m_4 h_{7II} = Q_{AbII} + m_5 h_{9II} & \text{(b.e. pe } Ab_{II}\text{)} \\ Q_0 = m_3(h_5 - h_4) & \text{(b.e. pe } V\text{)} \\ Q_k = m_5(h'_{2II} - h_3) & \text{(b.e. pe } K\text{)} \\ m_1(h_{6I} - h_{6aI}) = m_2(h_{9aI} - h_{9'I}) & \text{(b.e. pe } SS_I\text{)} \\ m_4(h_{6II} - h_{6aII}) = m_5(h_{9aII} - h_{9'II}) & \text{(b.e. pe } SS_{II}\text{)} \end{cases} \quad (9)$$

Necunoscute: cinci debite, și anume m_1, m_2, $\cdots$, m_5, sarcinile termice $(Q_{FI}—Q_{RI})$, $(Q_{FII}—Q_{RII})$, Q_K, Q_{AbI} și Q_{AbII}, precum și entalpiile h_{9aI}, h_{9aII}, h_{6aI} și h_{6aII}. Deci, $n_n = 14$, adică apar două necunoscute în plus față de numărul ecuațiilor, astfel că problema este nedeterminată, prezentînd două grade de libertate. Pentru rezolvarea problemei se impun de obicei entalpiile h_{9aI} și h_{9aII}.

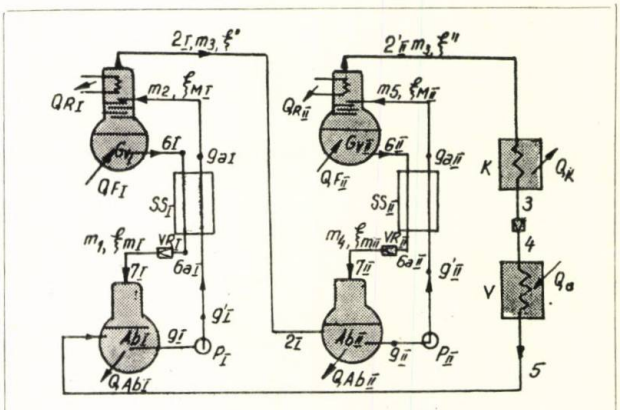


Fig. 14. Schema instalației frigorifice prin absorbție, în două trepte, cu rectificare la ambele fierbătoare.

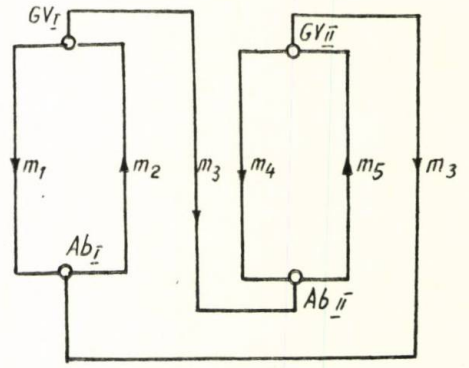


Fig. 15. Schema simplificată.

i. *Instalația frigorifică prin absorbție, în două trepte, cu un singur generator*

Schema de principiu a acestei instalații este prezentată în figura 16, iar schema simplificată, în figura 17.

Elementele caracteristice sînt:

$k = 2$; amoniacul și apa
$s = 3$; K, V, SS
$n_e = n = 4$; GV, Ab_I, Ab_{II} și Col

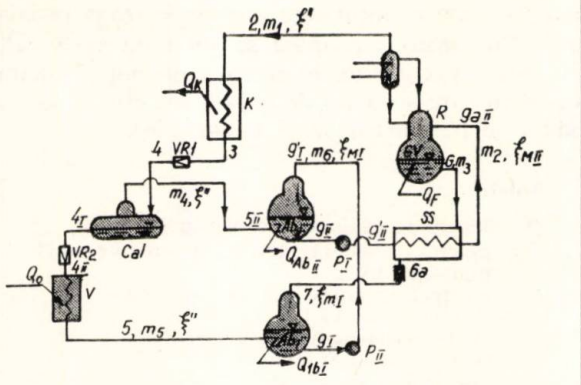


Fig. 16. Schema instalației frigorifice prin absorbție, în două trepte, cu un singur generator.

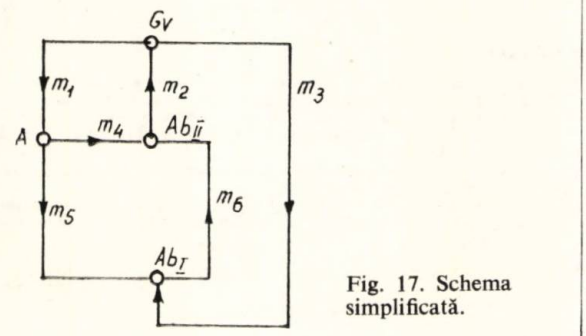


Fig. 17. Schema simplificată.

$l_1 = 1$; Col
$l_3 = 3$; GV, Ab_I, Ab_{II}
Deci: $n_t = 1 + 2 \cdot 3 - 2 + 4 + 3 = 12$
Aceste ecuații sînt:

$m_2 = m_3 + m_1$	(b.m. pe GV)
$m_2 \cdot \xi_{MII} = m_3 \cdot \xi_{mI} + m_1 \cdot \xi''$	(b.m. în amoniac pe GV)
$m_4 + m_6 = m_2$	(b.m. pe Ab_{II})
$m_4 \cdot \xi'' + m_6 \cdot \xi_{MI} = m_2 \cdot \xi_{MII}$	(b.m. în amoniac pe Ab_{II})
$m_1 = m_4 + m_5$	(b.m. pe Col)
$Q_F + m_2 h_{9aII} = m_3 h_6 + m_1 h_2$	(b.e. pe GV)
$m_3 h_7 + m_5 h_5 = Q_{AbI} + m_6 h_{9I}$	(b.e. pe Ab_I)
$m_6 h_{9'I} + m_4 h_{5II} = Q_{AbII} + m_2 h_{9II}$	(b.e. pe Ab_{II})
$m_1 h_4 = m_4 h_{5II} + m_5 h_{4I}$	(b.e. pe Col)
$Q_0 = m_5(h_5 - h_{4II})$	(b.e. pe V)
$Q_K = m_1(h_2 - h_3)$	(b.e. pe K)
$m_3(h_6 - h_{6a}) = m_2(h_{9aII} - h_{9'II})$	(b.e. pe SS)

Considerînd $h_{9I} = h_{9'I}$ și $h_{9II} = h'_{9II}$, în condiții de lucru date, apar următoarele mărimi necunoscute: șase debite masice m_1, m_2, ... m_6, apoi Q_{AbI}, Q_{AbII}, Q_F, Q_K, h_{6a}, h_{9a} și ξ_{MII}. Deci, $n_n = 13$, încît sistemul este nedeterminat, prezentînd un grad de libertate (de exemplu h_{9a} sau h_{6a} — ca parametru). Este important de subliniat faptul că concentrația ξ_{MII} rezultă și nu se impune [4].

Notă: Se observă că schimbătoarele de căldură de tip recuperativ pentru care se poate scrie cîte o ecuație de bilanț termic introduc, de obicei, două mărimi necunoscute, și pentru rezolvarea problemei trebuie să se impună una dintre ele în limitele de compatibilitate.

j. *Calculul unei coloane cu dublă rectificare pentru separarea oxigenului și azotului din aer (fig. 18 și 19)*

Să considerăm cantitățile de aer m_3 și m_6 introduse în coloană ca fiind cunoscute. De asemenea, concentrațiile în m_5, m_4, m_1, m_2 se cunosc sau se impun. Sînt determinate stările 2, 3, 4, 6, 9, 10, 12. Elementele caracteristice sînt:

$n = 3$: coloana superioară CS, coloana inferioară CI și nodul fictiv n_f, care se introduce în mod artificial în asemenea cazuri, cînd există circuite deschise;
$s = 2$: cele două subrăcitoare S_1 și S_2. În acest caz condensatorul K nu se consideră ca aparat din subgrupa s, deoarece el separă două noduri [1].
$k = 2$: azotul și oxigenul;
$l_2 = n_c = n = 3$: CS, CI și n_f

Numărul ecuațiilor distincte este:

$$n_t = 2 \cdot 3 - 2 + 3 + 2 = 9$$

Conform semnificației termenilor de mai sus rezultă că se pot scrie $2 \cdot 3 - 2 = 4$ ecuații de b.m. și $3 + 2 = 5$ ecuații de b.e. pe CS, CI, n_f, S_1 și S_2.

În lucrare nu se mai dau aceste ecuații din considerente de spațiu.

În cele 9 ecuații care se pot scrie, apar următoarele mărimi necunoscute: m_1, m_2, m_5, m_4, q (în nodul fictiv), Q_K, h_1, h_5, h_7, h_{10} și h_{12}. Deci $n_n = 11$.

Problema se rezolvă dacă se impun, de exemplu, h_{10} și h_{12}.

În această lucrare s-au analizat unele instalații tipice, care se întîlnesc mai frecvent, urmărindu-se utilizarea formulei (1) propuse de autor în toate cazurile particulare specificate în [1], permițînd celor interesați să aplice această metodă la orice alt tip de instalație.

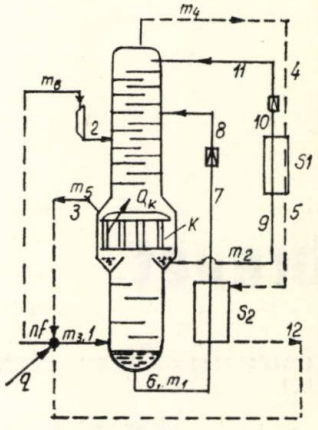


Fig. 18. Schema coloanei cu dublă rectificare pentru separarea oxigenului și azotului din aer.

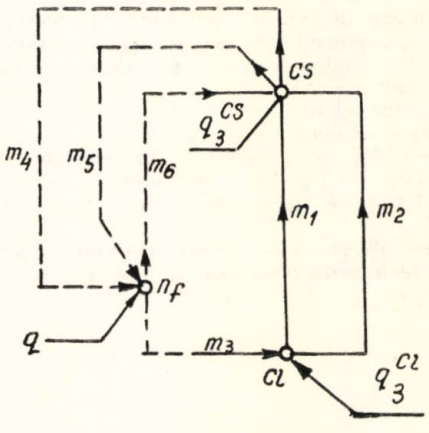


Fig. 19. Schema simplificată.

Concluzii

1. Pentru o instalație anumită se poate face o diferențiere a aparatelor și mașinilor în două grupe, și anume: la care fluidele se amestecă (noduri n) și la care fluidele sînt despărțite prin pereți (tip s). Utilizînd relația propusă, se poate stabili numărul maxim de ecuații distincte.

2. Cunoscîndu-se condițiile de lucru și modul de funcționare al instalației, se pot stabili mărimile necunoscute, care pot fi: debite, entalpii, concentrații etc.

3. Din comparația numărului de ecuații cu numărul necunoscutelor se stabilește natura problemei. În cazul cînd sistemul este compatibil nedeterminat, se poate alege un număr corespunzător de parametri și se poate studia influența acestora asupra performanțelor instalației. În acest caz este indicat să se utilizeze calculatorul electronic.

4. Formula propusă este importantă și pentru faptul că se poate ști separat numărul ecuațiilor de b.m., și anume $(l_1+2l_2+3l_3+\cdots kl_k—k)$ și cel al ecuațiilor de b.e. (n_e+s). Pentru prima grupă de ecuații există mai multe posibilități de scriere, și pentru ca ecuațiile să fie cît mai simple este indicat să se scrie pe nodurile cele mai simple (cu cele mai puține legături). Pentru a doua grupă există posibilitatea verificării scrierii corecte a ecuațiilor de b.e., dacă se face bilanțul energetic pe întreaga instalație.

5. Prin metoda propusă se pot evita unele calcule de prisos și chiar unele greșeli care pot să apară în cazul în care sistemul de ecuații nu este corect scris sau cînd parametrii nu sînt bine aleși.

Notații

Q — fluxul de căldură, kcal/h sau kW;
P — puterea necesară antrenării compresoarelor sau pompelor kW;
h — entalpia specifică kcal/kg sau kJ/kg;
m — debitul masic kg/h;
ξ — concentrația masică;
n — numărul total al nodurilor;
k — numărul componenților;
s — numărul aparatelor prin suprafață;
l_i — numărul nodurilor de ordinul i;
n' — numărul nodurilor distincte.

Bibliografie

1. Porneală, S., Rev. de Chimie, 26, nr. 3, 1976, p. 233
2. Stamatescu, C. Tehnica frigului, Ed. tehnică, 1, București 1972.
3. Porneală, S., Rev. Chim. 27, nr. 2, 1976, p. 140
4. Porneală, S., Gheorghiu, C. și Arfire, E. Ind. alim., 25, nr 5, 1974, p. 245.
5. Niebergall, W., Sorptions-Kältemaschinen, Springer-Verlag, 7, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
6. Porneală, S, și Cristian, I. Metode de compensare a concentrațiilor în instalațiile frigorifice prin absorbție în două trepte (lucrare nepublicată).

* * *

brevet

COMPOZIȚIA ADEZIVĂ PENTRU MATERIALE PLASTICE

BREVET R.S.R. NR. 59583

Invenția se referă la o compoziție adezivă pentru materiale plastice, în general, și pentru polietilenă, în special.

Adezivii cunoscuți prezintă avantajul că formează lipituri opace, limitînd utilizarea lor numai pentru cazul plăcilor netransparente.

Compoziția adezivă, conform invenției, este formată dintr-un amestec de doi componenți:

— 75—97,5% gr. polimeri C_5, cu greutatea moleculară cuprinsă între 1500 și 2000, cu indicele de iod, între 160 g, și 200 g/100 g, cu viscozitatea, între 6800 și 24 000 cP, la 20°C;

— 8,5—25% gr. copolimer, grefat cu anhidridă maleici, cu greutatea moleculară cuprinsă între 1000 și 2300, viscozitatea, la 20°C, între 8000 și 28 000 cP și cu un conținut de anhidridă maleică de 15—18%.

Compoziția adezivă este transparentă și practic incoloră, prezintă flexibilitate și rezistență și se utilizează pentru materialele plastice și, în special, pentru polietilenă.

Dosar nr. 62082 Int. Cl.: Cos J3/14
Data înregistrării: 09.01.1970 Cl.: 22 i, 2
Data publicării: 30.11.1975

Autori:
Ing. Constantin Roncea
Dr. ing. Mircea Corciovei
Dr. ing. Victor Părăușeanu
Chim. Doru Mihăiță
Ing. Dumitru Nistor
Ing. Augustin Coțoagă

Titular:
Întreprinderea de lacuri și vopsele „POLICOLOR" — București,

CĂLIN VIŞA
ANDREI WOHL

Comportarea unor materiale de construcţie la acţiunea clorului şi a clorurilor de fier, la temperaturi ridicate

D.C.691.1:546.13

After briefly reviewing the relevant literature data from which it results that no metallic construction materials resistant to chlorine action at temperatures of over 550°C are known, the authors have experimentally checked a series of non-metallic materials as concerns their reaction to the action of chlorine and iron chlorides at 1000°C. On the basis of the results obtained the conclusion has been reached that there are construction materials obtained from indigenous production and research which can be used for building some pilot equipment working in a medium of chlorine and iron chlorides at temperatures up to 1000°C.

Rezistenţa materialelor de construcţie, a aparaturii tehnice din industria chimică impune exigenţe din ce în ce mai ridicate. În unele procese din industria chimică anorganică, se fac clorurări la temperaturi ridicate.

Toate materialele de construcţie (metalice sau nemetalice) uzual folosite în industria chimică sînt rezistente la clor uscat şi lichid, la temperatura ambiantă. O singură excepţie notabilă face titanul, care este foarte rapid atacat de clorul uscat. Rezistenţa lui la clor umed este satisfăcătoare pînă la bună [1]. Cu creşterea temperaturii, clorul devine din ce în ce mai agresiv.

În literatura de specialitate există numeroase indicaţii privind limitele de utilizare a unor materiale metalice în industria clorului. Cîteva din acestea sînt redate în tabelul 1 [1—5].

După cum reiese din tabel, folosirea materialelor metalice este limitată pînă la o temperatură de aproximativ 550°C.

Pentru procesele ce necesită temperaturi de peste 550°C, în medii de clor, se folosesc căptuşeli ceramice. O asemenea căptuşeală trebuie să îndeplinească anumite condiţii, şi anume:

— să aibă suprafaţă netedă şi dură;
— structura internă şi superficială să fie fără pori;
— coeficientul de dilatare să fie cît mai apropiat de cel al suportului metalic;
— să aibă rezistenţă chimică şi mecanică.

În brevetul german [6] în care se tratează despre fabricarea clorurilor de vanadiu, se dau şi indicaţii cu privire la un material rezistent la clor şi la carbon, la temperaturi înalte (circa 750°C). Stratul refractar se face prin amestecarea de corund fin măcinat şi un ester de Al—Si condensat, diluat cu un agent de dizolvare.

În literatura de specialitate se indică şi o serie de materiale nemetalice care pot fi utilizate, între anumite limite, la clor uscat sau umed, la presiuni joase, şi anume: sticlă, ceramică, email, cauciuc, ebonită, PVC, polietilenă, polipropilenă, răşini termoplastice şi termorigide. De asemenea, grafitul şi carbonul sînt rezistente la temperaturi mai mari de 1 000°C, în absenţa aerului.

Partea experimentală

Aparatura folosită şi modul de lucru

Încercările efectuate de autori au avut drept scop testarea unor materiale de construcţie, în privinţa rezistenţei lor la acţiunea clorului şi a unor cloruri metalice, la temperaturi de 1 000°C. Instalaţia experimentală folosită şi reactorul de cuarţ sînt prezentate în figura 1.

Încercarea de a folosi oţel V_2A în instalaţia experimentală a dus la distrugerea acestuia la temperaturi mai mici de 600°C, datorită acţiunii clorului uscat. Proba testată se introducea în spaţiul S. II al reactorului, pe placa poroasă F.2. Prin reglarea robinetelor R.1—R.4, se trecea clor peste proba încălzită la temperatura dorită. Pentru încercarea rezistenţei la cloruri metalice, în spaţiul S.I al reactorului, pe placa poroasă F.1, se introducea un minereu complex, care prin clorurare degaja cloruri volatile. Placa poroasă F.2, în afară de rolul de suport pentru proba cercetată, mai avea rolul de a împiedica o eventuală refluxare a clorurilor degajate. Schema poziţiilor robinetelor pentru diferite faze de lucru este prezentată în tabelul 2.

Încărcarea şi evacuarea minereului din spaţiul S.I al reactorului se efectuau prin tubul lateral. Reglarea temperaturii se făcea prin variaţia curentului de alimentare a cuptorului, iar măsurarea ei — cu un termocuplu Pt—PtRh.

Încercări experimentale

Materialele de construcţie cercetate au fost:
— cărămidă silica — import R.F.G. — marca GEH;
— cărămidă silica — producţie indigenă;
— cărămidă silica pentru cocserie;
— cărămidă din cuarţită calcinată (rezultată din cercetări efectuate în ţară);

Tabelul 1

MATERIALE DE CONSTRUCȚIE METALICE UTILIZATE ÎN INDUSTRIA CLORULUI [1—5]

Nr. crt.	Denumirea materialului	Mediul corosiv	Temperatura, °C	Precizări privind comportarea materialului	Observații
1	Oțel moale	clor uscat	200	începe să fie atacat	la 230°C arde
2	Nichel	clor uscat	500 (540)	limită de rezistență	
3	Inconel	clor uscat + $FeCl_3$	500 (540)	limită de rezistență	Comp. = 79,5% Ni, 13% Cr, 6,5% Fe 0,008% C, 0,2% Cu, 0,25% Mn. produs de: International Nickel Co. New York., S.U.A
4	Monel	clor uscat + $FeCl_3$	430	limită de rezistență	Comp. = 67% Ni, 30% Cu, 1,4% Fe, 0,1% Si, 1% Mn, 0,07% C. produs de: International Nickel Co. New York., S.U.A
5	Clorimet	clor uscat + $FeCl_3$	540	limită de rezistență	Comp. = 60% Ni, 18% Mo, 2% Fe, 1% Si 0,07% C, 1% Mn. produs de: Duricon Co. Dayton Ohio., S.U.A.
6	Hastelloy „B"	clor uscat + $FeCl_3$	500	limită de rezistență	produs de International Nickel Co. New York., S.U.A.
7	Aliaj anticlor	clor uscat	500	limită de rezistență	denumirea în U.R.S.S. M.F.—15.
8	Aliaj Ni, Cr, Fe	clor uscat	540	temp. admis. de lucru	Comp. = 80,5% Ni, 13% Cr, 6,5% Fe.
9	Aliaj Ni, Cr	clor uscat	450	temp. admis. de lucru	Comp. = 70% Ni, 30% Cr.
10	Aliaj Ni, Mo, Fe	clor uscat	540	temp. admis. de lucru	Comp. = 60% Ni, 20% Mo, 20% Fe.

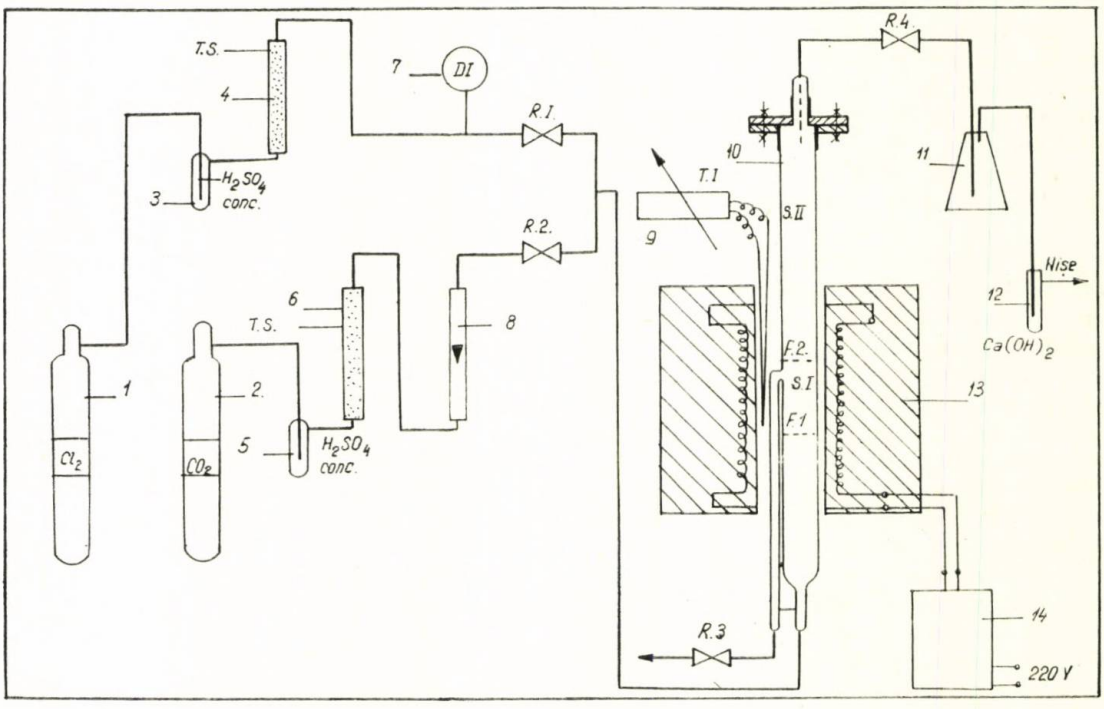


Fig. 1:

1 — butelie cu clor comprimat; 2 — butelie cu bioxid de carbon comprimat; *3* — vas cu H_2SO_4 concentrat pentru uscarea clorului; *4* — vas cu H_2SO_4 concentrat pentru uscarea bioxidului de carbon; *5* — turn cu silicagel pentru uscarea clorului; *6* — turn cu silicagel pentru uscarea bioxidului de carbon; *7* — flaumetru pentru clor; *8* — rotametru pentru bioxid de carbon; *9* — termocuplu Pt—PtRh; *10* — reactor cuarț; *11* — vas conic pentru condensarea și depunerea clorurilor degajate; *12* — vas cu $Ca(OH)_2$ pentru neutralizarea clorului; *13* — cuptor electric vertical; *14* — autotransformator

Tabelul 3

EXPERIMENTĂRI EFECTUATE ŞI REZULTATELE LOR

Nr. crt.	Denumirea materialului	Mediul corosiv	Durata de menţinere, h	Pierderea în greutate, %	Viteza de coroziune, g/cm². 1 000h	Proprietăţi iniţiale	Proprietăţi finale
1	Cărămidă silica – GEH	clor uscat	20 40 60	+0,24 +0,43 +0,58	+0,24 +0,22 +0,20	culoare albă, rezistenţă mecanică bună	sfărîmicioasă, îşi schimbă culoarea
2	Cărămidă silica – producţie indigenă	clor uscat	10 20 30 40	+2,46 +9,7 +14,72 +19,70	+3,22 +6,35 +6,42 +6,47	rezistenţă mecanică bună	sfărîmicioasă, îşi schimbă culoarea
3	Cărămidă silica pentru cocserie	clor uscat	20 40	−49,1 s-a distrus	−314,4	rezistenţă mecanică bună	s-a distrus
4	Cărămidă din cuarţită calcinată	clor uscat	10 30 40	+3,2 +16,2 +28,7	+3,98 +6,76 +8,95	rezistenţă mecanică bună	s-au alterat proprietăţile mecanice
5	Cuarţ	clor uscat	500	0	0	fragil, sticlos, transparent, lucios	fragil, material opac
		clor uscat + $FeCl_3$	300	0	0		
6	Andezit	clor uscat	10 20 30 40	0 0 0 0	0 0 0 0	lucios, rezistenţă mecanică bună, sticlos, sensibil la şoc termic	luciu, rezistenţă mecanică bună, sticlos
		clor uscat + $FeCl_3$	40	0	0		
7	Chit andezitic	clor uscat	30	0	0	preparat cu silicat de sodiu	se distruge liantul
8	Bazalt	clor uscat	25	−18,6	16,99	puncte de înmuiere pe con Seger = 1100°C dur, sticlos culoare brună	îşi modifică culoarea, se sfărîmă
		clor uscat + $FeCl_3$	30	s-a distrus			
9	Gresie	clor uscat	40	0	0	sensibilă la şoc termic şi mecanic, porozitate = 2%.	sensibilă la şoc termic şi mecanic
		clor uscat + $FeCl_3$	40	0	0		
10	Veral	clor uscat	50	0	0	placă poroasă, albă, dură (alfa Al_2O_3 99,6%)	neschimbat
		clor uscat + $FeCl_3$	50	0	0		
11	Corhard	clor uscat	40	0	0	dur, lucios, sticlos	neschimbat
		clor uscat + $FeCl_3$	50	0	0		
12	Corindon electro-topit tip: A 102 B II B III-1012	clor uscat	50	0	0	dur, sticlos, lucios, porozitate 0%, rezistenţă la încovoiere 600—1200kg/cm, q = 31,5 — 32 g/cm³	neschimbat
		clor uscat + $FeCl_3$	50	0	0		
13	Porţelan	clor uscat	80	0	0	dur, alb, lucios, porozitate = 1%, compoziţie = 24,5% Al_2O_3 70% SiO_2, 0,2% MgO, 0,5% Fe preţ = 2—4 lei/kg	neschimbat
		clor uscat + $FeCl_3$	80	0	0		

NOTA. Toate încercările au fost făcute la 1000°C, cu o viteză a curentului de gaze corosive de 72 cm/s.

Tabelul 2

SCHEMA POZIŢIILOR ROBINETELOR ÎN DIFERITE FAZE DE LUCRU, PENTRU INSTALAŢIA DIN FIGURA 1.

Clorurare cu clor uscat	Clorurare cu clor uscat şi cloruri volatile	Purjare cu CO_2	Evacuare minereu
R. 1. deschis	deschis	închis	închis
R. 2. închis	închis	deschis	deschis
R. 3. închis	închis	închis	deschis
R. 4. deschis	deschis	deschis	închis

— andezit — producţie indigenă;
— chit andezitic — producţie indigenă;
— cuarţ — import;
— bazalt — producţie indigenă;
— gresie — producţie indigenă;
— Veral — import R.P.U.;
— Corhard — import Franţa;
— Corindon electrotopit tip: A 102; B II; B III—1012 (rezultatul unor cercetări efectuate în ţară);
— porţelan — producţie indigenă.

Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 3.

Interpretarea rezultatelor şi concluzii

Din încercările efectuate rezultă următoarele:

1. Refractarele de tip silica nu rezistă la clor gazos, la temperaturi de 1 000°C, deşi în literatură se afirmă că „silica şi celelalte refractare uzuale rezistă la clor gazos, la temperaturi ridicate [1].

2. Cuarţul rezistă cîteva sute de ore la acţiunea clorului, la temperaturi de 1 000°C, dar, ţinînd seamă de fragilitatea lui, care creşte cu temperatura, cu durata de menţinere şi cu vîrsta, cît şi de sensibilitatea lui la şocuri mecanice, nu poate fi recomandată utilizarea lui decît pentru utilaje şi aparatură de laborator.

3. Materiale ca andezitul, gresia, deşi rezistă bine în condiţiile cerute, trebuie folosite cu atenţie, ţinînd seamă de sensibilitatea lor la şocuri termice şi de găsirea unui liant adecvat, care rezistă la mediu.

4. Bazaltul nu rezistă la mediul corosiv decît sub 1 000°C.

5. Veralul şi Corhardul sînt rezistente în condiţiile date.

6. Corindonul electro-topit este un produs similar Corhardului. La utilizările lui trebuie să se ţină seama de prelucrarea materialului prin turnare.

7. Produsele silico-aluminoase, de tipul porţelanului, rezistă bine în condiţiile studiate, dar nu trebuie pierdută din vedere conductibilitatea lor termică scăzută.

8. Din încercările efectuate nu apare o agravare a acţiunii corosive a clorului în prezenţa clorurilor de fier.

Din datele prezentate reiese că producţia şi cercetarea materialelor de construcţie oferă premisele realizării de utilaje-pilot care funcţionează în mediu de clor şi cloruri de fier, la temperaturi ridicate.

Bibliografie

1. Yeoman, J. C., Smith, F. Chem. Eng., iul/aug. 1963, C E 216 — C E 221.
2. * * * Chemical engineers handbook, Mc. Grow Hill Book Comp., 1950, p. 1480—1527.
3. Klimov, I. I. Coroziunea aparaturii chimice şi materiale anticorosive, Ed. tehnică, Bucureşti, 1957.
4. * * * Manualul inginerului chimist. V. IV. Ed. tehnică, Bucureşti, 1954.
5. Benno Nachbar. Memorator de metalurgie, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
6. Longenhoff, F., Termin, E., Lenze, A., Brevet R. F. G. 1941143, 25 II 1971

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI ADEZIV PE BAZĂ DE MONOMERI ACRILICI

BREVET R.S.R. NR. 59630

Se propune obţinerea unui adeziv pe bază de monomeri acrilici, destinat lipirii spumelor poliuretanice pe suport textil. Procedeul constă în polimerizarea unui amestec constituit din 90—95% monomeri bifuncţionali, aleşi dintre acrilatul de etil, acrilatul de butil, acetatul de vinil, cu 1—10% amestec de monomeri trifuncţionali aleşi dintre N-metoximetilmetacrilamidă, metilolacrilamidă, respectiv metilometacrilamidă, la o temperatură de circa 80°C. După polimerizarea a 75% din monomeri, restului de masă de reacţie neintrodusă în reactor i se adaugă o cantitate de 2—3% acid acrilic, şi se continuă polimerizarea; apoi, amestecul răcit se neutralizează cu amoniac la pH = 6—6,5.

Procedeul, prezintă avantajul că se obţine un polimer cu efect reproductibil de îngroşare.

Dosar nr. 66.130 Int. cl.: C 08 D 13/16
Data înregistrării: 03.03.1971 Cl.: 39 b, 5/18
Data publicării: 30.11.1975

Autori: Titular:
Chim. Augustin Belea Institutul de cercetări pentru produşi auxiliari organici — Mediaş
Ing. Marius Begheceanu
Ing. Silvia Novac
Ing. Francisc Nan

GRIGORE POPA
VALERICĂ DUMITRESCU

Studiul spectrofotometric al reacţiei Mo(VI) cu 4-propionilpirogalolul

D.C.543.432:546.776

The colour reaction of hexavalent molybdenum with 4-propionyl pyrogallol (2,3,4-trihydroxypropionphenone), in the aqueous solution have been studied. By means of this reaction at *p*H-5.6 and λ-390 nm the amounts of the Mo (VI) in the 0.2—12 μ g/ml range can be determined. The molar absorption coefficient ε_M^{390} was 8365 1 mol^{-1} cm^{-1}. It was estabilised the stoechiometric ratio and the instability constant of the complex at the *p*H-3.6 and 4.6 respectively. Relatively large amounts of cobalt, nickel, manganese, zinc, tungsten do not interfere.

În soluţii apoase Mo(VI) are capacitatea să formeze cu reactivii polifenolici, care conţin două grupări oxidril în poziţii învecinate, complecşi coloraţi [1—4].

2,3,4-trihidroxipropionfenona, reactiv cunoscut şi sub denumirea de 4-propionilpirogalol, conţine trei grupări hidroxilice vecine pe nucleul aromatic, ceea ce îi conferă capacitatea de a reacţiona cu ionii de Mo(VI) în mediu slab acid, formînd complecşi coloraţi.

În această lucrare pe baza studiului spectrofotometric al reacţiei Mo(VI) cu 4-propionilpirogalolul se elaborează o metodă de determinare a acestui element.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB şi la un spectrofotometru VSU—2G Carl Zeiss-Jena, iar concentraţia ionilor de hidrogen s-a măsurat la un *p*H-metru MV—11S Clamann & Grahnet.

Titrul soluţiei de molibdat de amoniu s-a determinat gravimetric cu 8-hidroxichinolină[5].

Reactivul 4-propionilpirogalol s-a preparat dintr-o parte pirogalol p.a. B.D.H.—Analar, o parte acid propionic p.a. Riedel şi trei părţi $ZnCl_2$ p.a. Merck. Reactivul purificat prin recristalizări repetate din apă în prezenţă de cărbune animal, are punctul de topire 127°C. Reactivul este solubil în apă caldă şi alcool, etilic. În determinări s-a folosit o soluţie alcoolică de reactiv 0,5%. *p*H-ul s-a menţinut constant cu o soluţie-tampon după Britton-Robinson şi după Walpole.

Prin adăugarea unei soluţii de reactiv la o soluţie de molibdat de amoniu se formează un complex galben, solubil. La valori de *p*H mai mici de 2,5 coloraţia dispare, iar la valori de *p*H mai mari de 6 apare o coloraţie intensă datorită oxidării reactivului.

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale complexului Mo(VI) cu reactivul 4-propionil-pirogalol, la valori de *p*H ale soluţiei-tampon de: 3,6; 4,6; şi 5,6 pentru soluţii ce conţin aceeaşi cantitate de molibden (4μg Mo(VI)/ml) şi exces de reactiv. Absorbţia excesului de reactiv a fost compensată cu soluţii de comparaţie, preparate în mod analog dar fără molibden.

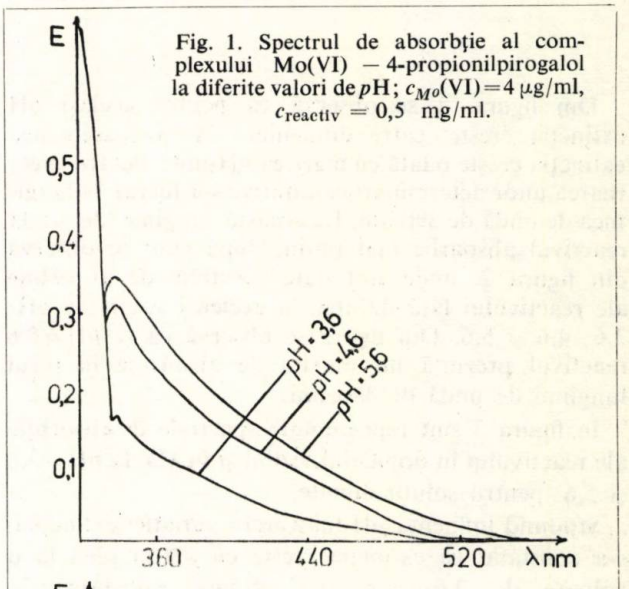


Fig. 1. Spectrul de absorbţie al complexului Mo(VI) — 4-propionilpirogalol la diferite valori de *p*H; c_{Mo}(VI) = 4 μg/ml, $c_{reactiv}$ = 0,5 mg/ml.

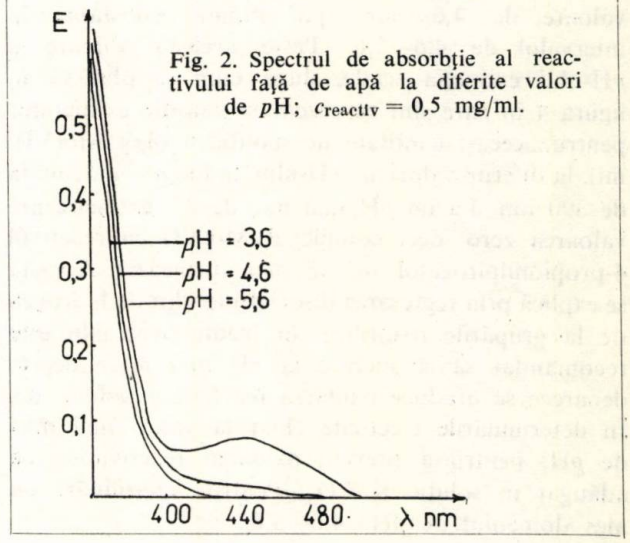


Fig. 2. Spectrul de absorbţie al reactivului faţă de apă la diferite valori de *p*H; $c_{reactiv}$ = 0,5 mg/ml.

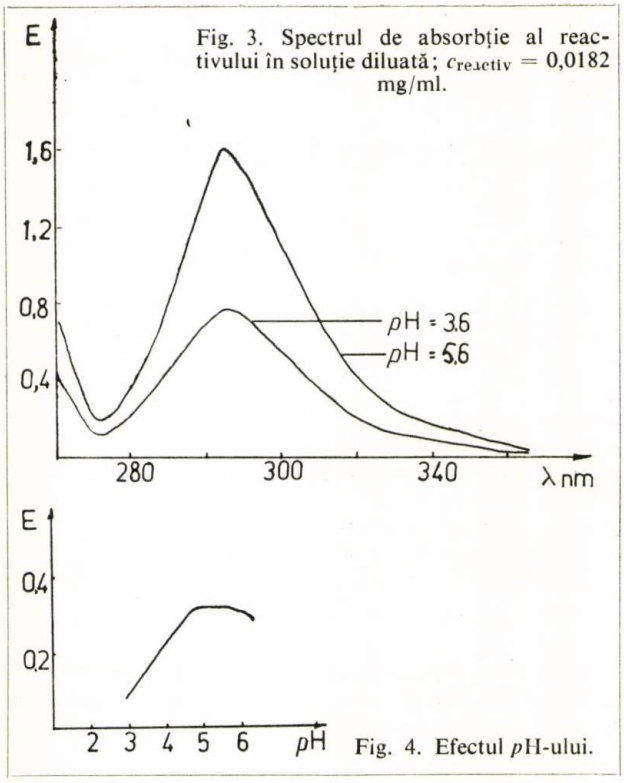


Fig. 3. Spectrul de absorbție al reactivului în soluție diluată; $c_{reactiv}$ = 0,0182 mg/ml.

Fig. 4. Efectul *p*H-ului.

Din figura 1 se observă că pentru același *p*H extincția crește către domeniul UV. De asemenea extincția crește odată cu mărirea *p*H-ului. Pentru efectuarea unor determinări cantitative s-a lucrat la lungimea de undă de 390 nm. La această lungime de undă reactivul absoarbe mai puțin, după cum se observă din figura 2, unde sînt date spectrele de absorbție ale reactivului față de apă, la aceleași valori de *p*H: 3,6; 4,6 și 5,6. Din figură se observă că la *p*H = 5,6 reactivul prezintă un maxim de absorbție în jurul lungimii de undă de 440 nm.

În figura 3 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale reactivului în domeniul vizibil și în UV la *p*H = 3,6 și 5,6 pentru soluții diluate.

Studiind influența *p*H-lui asupra variației extincției, s-a constatat că extincția crește cu *p*H-ul pînă la o valoare de 4,6 iar apoi rămîne constantă în intervalul de 4,6—5,6. Peste această valoare a *p*H-ului extincția scade, după cum se observă în figura 4 în care sînt reprezentate valorile extincțiilor pentru aceeași cantitate de molibden (4μg Mo(VI)/ml), la diferite valori ale *p*H-ului, la lungimea de undă de 390 nm. La un *p*H mai mic de 2,5 extincția are valoarea zero, deci complexul Mo(VI) cu reactivul 4-propionilpirogalol nu se mai formează. Aceasta se explică prin regresarea disocierii ionilor de hidrogen de la grupările oxidrilice, în mediu acid. Nu este recomandat să se lucreze la *p*H mai mare de 6, deoarece se produce oxidarea reactivului polifenolic. În determinările efectuate chiar la valori mai mici de *p*H, pentru a preveni oxidarea reactivului, s-a adăugat în soluție $K_2S_2O_5$. Pentru determinări s-a ales domeniul de *p*H = 4,6—5,6.

Modul de lucru

În baloane cotate de 25 ml, la cantități variabile de molibdat de amoniu, se adaugă 5 ml soluție-tampon acid acetic-acetat de sodiu, 2 ml dintr-o soluție 1% metabisulfit de potasiu și 2,5 ml soluție alcoolică de reactiv 0,5%. Se aduce la 25 ml cu apă distilată și se măsoară extincția la 390 nm, în cuve de 1 cm, față de o soluție de comparație preparată în același mod dar fără molibden.

Rezultate și discuții

Lucrînd în condițiile fixate s-a constatat că extincția variază direct proporțional cu concentrația în Mo(VI) pentru cantități cuprinse între 0,2 și 12μg Mo(VI)/ml. Coeficientul molar de absorbție ε_M^{390} este 8635 l mol^{-1} cm^{-1} la *p*H = 5,6 și 7450 l mol^{-1} cm^{-1} la *p*H = 4,6.

Pentru a determina compoziția complexului s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job pentru serii izomolare [6]. Valorile extincțiilor au fost citite la lungimea de undă de 400 nm. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de Mo(VI) și reactiv de concentrații 4.10^{-4}M, 6.10^{-4}M și 8.10^{-4}M sînt reprezentate în figura 5. La aceste determinări s-a folosit o soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu de *p*H = 5,6. Raportul molar Mo : R = 1 : 2, este

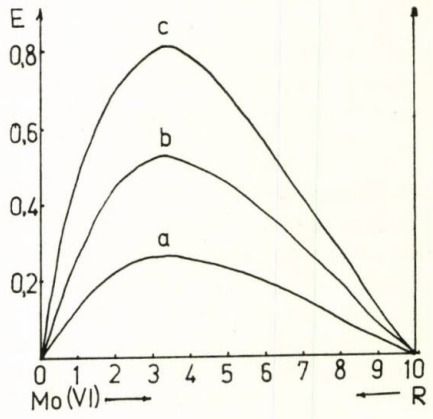


Fig. 5. Metoda variațiilor continue:
a — c = $4 \cdot 10^{-4}$ M; *b* — c = $6 \cdot 10^{-4}$ M; *c* — c = $8 \cdot 10^{-4}$ M; *p*H = 5,6.

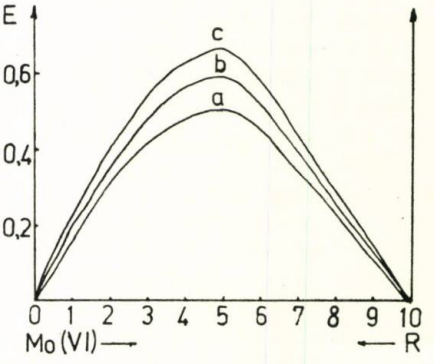


Fig. 6. Metoda variațiilor continue:
a — c = $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ M; *b* — c = $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ M; *c* — c = $1{,}0 \cdot 10^{-3}$M; *p*H = 3,6.

identic cu cel stabilit de B u c h w a l d şi R i c h a r d s o n[7], pentru reacţia Mo(VI) în mediu neutru sau slab acid cu alţi polifenoli.

Folosind aceeaşi metodă a variaţiilor continue a lui Job, dar utilizînd o soluţie-tampon acid acetic-acetat de sodiu de pH = 3,6 autorii au constatat, după cum se observă din figura 6, unde sînt reprezentate datele pentru soluţii izomolare de Mo(VI) şi reactiv de concentraţii 0,8.10^{-3}M; 0,9.10^{-3}M şi 1.10^{-3}M, că raportul de combinare este: Mo : R = 1 : 1. Aceeaşi compoziţie o găseşte şi B u s e v[8] la studierea reacţiei Mo(VI) cu tiron.

Deoarece raportul de combinare la pH = 5,6 şi 3,6 este diferit, este de aşteptat ca şi complecşii formaţi să aibă maxime de absorbţie diferite. Acest fapt se observă în figura 7, unde sînt reprezentate spectrele de absorbţie în vizibil şi în UV pentru raportul de combinare 1 : 2 şi pH = 5,6 (curba *a*) şi pentru raportul de combinare 1 : 1 şi pH = 3,6 (curba *b*). Din figura 7 se observă că în cazul complexului cu raportul 1 : 2 există două maxime de absorbţie la lungimile de undă de 247 şi 320 nm, iar în cazul complexului cu raportul de combinare 1 : 1 maximele de absorbţie sînt la 245 şi 316 nm.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a folosit relaţia lui Job pentru soluţii neizomolare, relaţie care pentru raportul de combinare 1 : 2 este:

$$K = \frac{\rho c^2 [(\rho + 2)x_{max} - 2]^3}{(\rho - 1)(2 - 3\ x_{max})}$$

iar pentru raportul de combinare 1 : 1 este:

$$K = \frac{c [(\rho + 1)\ x_{max} - 1)^2}{(\rho - 1)(1 - 2x_{max})}$$

în care:

- ρ — este raportul dintre concentraţia molară a ligandului şi a metalului;
- c — concentraţia molară a metalului;
- x — volumul soluţiei de ligand pentru care absorbţia este maximă.

Tabelul 1

c	ρ	x_{max}	pH	K
4.10^{-4}	1,5	0,63	5,6	0,70.10^{-7}
4.10^{-4}	2,0	0,60	5,6	1,02.10^{-7}
4.10^{-4}	3,0	0,55	5,6	1,44.10^{-7}

K_{mediu} = 1,05.10^{-7}

Tabelul 2

c	ρ	x_{max}	pH	K
4.10^{-4}	3	0,40	3,6	3,6.10^{-4}
4.10^{-4}	4	0,35	3,6	2,5.10^{-4}
4.10^{-4}	5	0,30	3,6	1,6.10^{-4}

K_{mediu} = 2'56·10^{-4}

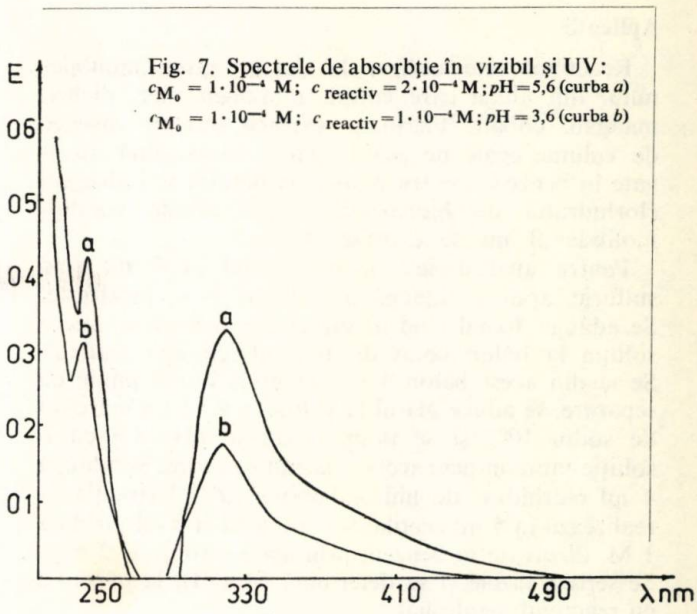


Fig. 7. Spectrele de absorbţie în vizibil şi UV: c_{M_o} = 1·10^{-4} M; $c_{reactiv}$ = 2·10^{-4} M; pH = 5,6 (curba *a*) c_{M_o} = 1·10^{-4} M; $c_{reactiv}$ = 1·10^{-4} M; pH = 3,6 (curba *b*)

Pentru determinarea lui x_{max} s-a lucrat cu trei serii de soluţii neizomolare, datele experimentale fiind trecute în tabelele 1 şi 2.

Interferenţa diferiţilor ioni

Wolframul hexavalent interacţionează cu 4-propionilpirogalolul formînd un compus colorat în galben. Spectrul de absorbţie al acestui compus pentru o concentraţie de 8μg W(VI)/ml, este reprezentat în figura 8. Din această figură se observă că absorbţia complexului rezultat este deplasată spre lungimi de undă mai mici, în comparaţie cu absorbţia complexului molibden-4-propionilpirogalol. La lungimea de undă de 340 nm absorbţia compusului W(VI)—reactiv, după cum se vede din figura 8 este nulă. La această lungime de undă se poate determina Mo(VI) în prezenţa W(VI) pînă la un raport Mo(VI)/W(VI) = 1/25. Pentru o cantitate de 4 μg Mo(VI)/ml, extincţia rămîne practic constantă, pînă la acest raport. Metoda permite determinarea Mo(VI) în prezenţa Ni(II) la un raport 1/30, în prezenţa Co(II) la un raport 1/100, a Mn(II) la un raport 1/400 şi a Zn(II) la un raport 1/400. În determinări interferă Fe(III), U(VI), Cr(III).

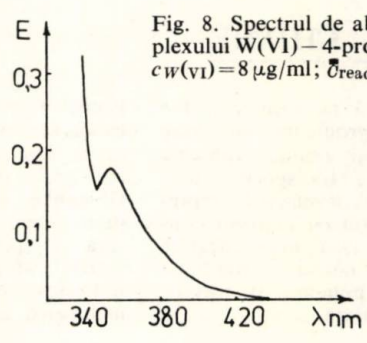


Fig. 8. Spectrul de absorbţie al complexului W(VI) — 4-propionilpirogalol; $c_{W(VI)}$ = 8 μg/ml; $c_{reactiv}$ = 0,5 mg/ml.

Aplicații

Reactivul este utilizat la determinarea molibdenului din aliaje care conțin molibden, fier, nichel, mangan, cobalt. Fierul se extrage într-un amestec de volume egale de acetil-acetonă și piridină dizolvate în benzen. Pentru reducerea fierului se utilizează clorhidratul de hidroxilamină. În aceste condiții molibdenul nu se extrage [4].

Pentru analiză se dizolvă aliajul în 9 ml acid sulfuric, apoi se adaugă 50 ml apă și se încălzește. Se adaugă 10 ml acid azotic concentrat și se aduce soluția la balon cotat de 100 ml, cu apă distilată. Se ia din acest balon 1 ml, se pune într-o pîlnie de separare, se aduce *p*H-ul la valoarea 4—5 cu hidroxid de sodiu 10% și se tamponează la *p*H = 4,6 cu o soluție-tampon acid acetic—acetat de sodiu. Se adaugă 4 ml clorhidrat de hidroxilamină 10%. Extracția se realizează în 5 ml acetilacetonă 0,6 M și 5 ml piridină 1 M, dizolvate în benzen, prin agitare timp de 2 min. Se separă fazele și se determină Mo(VI), la *p*H = 4,6 cu reactivul menționat.

În tabelul 3 se dau rezultatele obținute la determinarea molibdenului dintr-un aliaj care conține 20% Mo, 20% Fe, Ni și Mn, iar în tabelul 4, rezultatele dintr-un aliaj ce conține 28% Mo, 5% Fe, Ni și Mn.

În tabelul 5 se dau rezultatele dintr-un aliaj care conține 7% Mo, 23% Fe, Ni și Co.

Tabelul 3

Grame, aliaj	Grame Mo, conținut	Grame Fe, conținut	Grame Mo, găsit	Eroare, %
0,0500	0,0100	0,0100	0,0097	3,00
0,0511	0,0102	0,0102	0,00995	2,45
0,0520	0,0104	0,0104	0,0101	2,88
0,0505	0,0101	0,0101	0,0097	3,46
0,0515	0,0103	0,0103	0,0100	2,91

Tabelul 4

Grame, aliaj	Grame Mo, conținut	Grame Fe, conținut	Grame Mo, găsit	Eroare, %
0,1425	0,0399	0,00712	0,0390	2,25
0,1711	0,0479	0,00855	0,0471	1,67
0,1550	0,0434	0,00775	0,0429	1,10
0,1221	0,03418	0,00610	0,0335	1,98
0,1256	0,03516	0,00628	0,0347	1,30

Tabelul 5

Grame, aliaj	Grame Mo, conținut	Grame Fe, conținut	Grame Mo, găsit	Eroare, %
0,1122	0,00785	0,0258	0,0076	3,18
0,0995	0,00696	0,0228	0,00673	3,30
0,0952	0,00666	0,0219	0,0064	3,90
0,1055	0,00738	0,0243	0,0072	2,43
0,1034	0,00723	0,0238	0,0070	3,18

După cum se observă din aceste tabele molibdenul poate fi determinat cu erori ce nu depășesc valoarea de 4%.

Bibliografie

1. Elwell, W. T. și Woood, D. F., Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten, 1971, p. 99—100, Edit. Pergamon Press- Oxford.
2. Popa, Gr., Dumitrescu, V. și Ciurea, I. C., Rev.Chim. Anal., **1**, nr. 4, 1971, p. 215.
3. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N. și Gaivoronski, B., Rev. Chim. **24**, nr. 8, 1973, p. 635.
4. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N. și Vegh, B., Rev. Chim. **26**, nr. 2, 1975, p. 160.
5. Bălănescu, G., Ann. Chim. Anal. Chim. Appl., **12**, 1930, p. 259.
6. Job, P., Ann. Chim. **10**, 1928, p. 113.
7. Buchwald, H., și Richardson, E., Talanta **9**, 1962, p. 631.
8. Busev, A. I. și Cijan, F., Izv. Vîsșih ucebnîh zavedenii. Himia i him. tehnologia **4**, 1961, p. 905.

* * *

NOUTĂȚI ÎN CHIMIE

Amploarea deosebită pe care a luat-o în ultima vreme producția de mase plastice ridica uneori anume probleme în ceea ce privește transportul polimerilor. O soluție convenabilă, reprezentată de transportul cu ajutorul conteinerelor, devenea însă impracticabilă datorită unui singur neajuns: interdicția contactului dintre polimeri și metale, oxizi, particule detașate.

Pentru a se evita construirea unor ambalaje speciale din oțel inoxidabil, aluminiu sau poliesteri armați, care au un preț de cost ridicat, inginerul Gheorghe Manea de la Combinatul petrochimic Pitești a inventat o structură de protecție pentru conteinerele metalice obișnuite, cum sînt cele folosite în transportul feroviar. Este vorba despre depunerea unui strat de grund pe bază de rășină alchidică pe pereții interiori, peste care se aplică alte straturi de rășină elastică de tipul cauciucului clorurat. Simplă și ingenioasă, această soluție asigură, fără cheltuieli mari, cele mai bune condiții de transport a polimerilor de la unitățile de producție la cele prelucrătoare, putînd fi adaptată și la transportul altor materii prime și materiale care prezintă dificultăți similare.

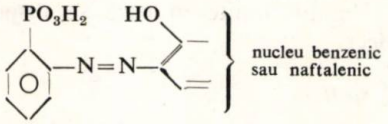
GHEORGHE ZUCHI
GHEORGHE MORAIT

Contribuţii la dozarea ionului UO_2^{2+}. O nouă metodă absorbţiometrică folosind ca reactiv acidul 2-azo-[7'-(1,8'-dihidroxi-3',6'-disulfo-2'-azo)-naftil-2''-carboxifenil]-fenilfosfonic. II. *)

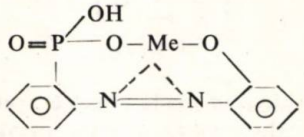
D.C. 546.791.17:543.42.062

The 2-azo-[7'-(1',8'-dihydroxi-3', 6'-disulpho-2'-azo)-naphtyl-2''-carboxiphenyl]-phenylphosphonic acid by the two functional analytical groups (phosphonic and hydroxylphenolic) as well as by the active analytical group (azo), presents the capacity of forming with the uranyl ion a time-stable blue-coloured complex, the colour varying with the *p*H of the medium . By using this reaction, a new method for spectrophotodetermination at *p*H=2.6, has been worked out, the readings being made at 680 nm. It is possible to determine quantities comprised between $2.16.10^{-4}$ g/ml and $2.16.10^{-3}$ g/ml, the results of the determinations being accurate and precise as shown by the statistical calculus.

În afară de reactivii organici ce conţin gruparea fosfonică grefată pe o catenă aciclică [1—14], în ultimul timp, o importanţă deosebită o capătă compuşii azofosfonici obţinuţi prin diazotarea acizilor *o*-aminofenilfosfonici şi cuplarea lor cu diferiţi produşi care conţin în poziţia orto un hidroxil [15—25] avînd următoarea structură:

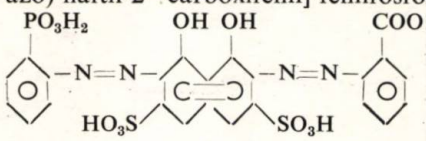


Aceşti chelanţi posedă grupările fosfonice şi hidroxilfenolice în poziţii vicinale faţă de cromoforul azo (donor de electroni). Acest aranjament structural face posibilă chelatizarea a numeroşi cationi, formula generală a complecşilor fiind următoarea:



Se constată prezenţa a două cicluri stabile, unul hexagonal cu o dublă legătură şi unul pentagonal apărut în urma legăturilor coordinative create de electronii neparticipanţi ai atomilor de azot. Structura acestor chelaţi este dependentă de sarcina atomului central şi *p*H-ul soluţiei [26].

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute cu reactivul: acidul 2-azo-[7'(1',8'-dihidroxi-3',6'-disulfo-2'-azo)-naftil-2''-carboxifenil]-fenilfosfonic :



la determinarea ionului UO_2^{2+} cu care formează un chelat albastru-verzui la *p*H = 3,90 şi albastru la *p*H=2,60. Autorii au folosit această proprietate la stabilirea unei noi metode pentru dozarea absorbţiometrică a ionului uranil. Pentru aceasta s-a executat variaţia absorbanţei în funcţie de lungimea de undă, de timp, de *p*H, şi de concentraţie.

Reactivii

— Soluţii de reactiv 5.10^{-4}M şi 5.10^{-5}M în apă bidistilată. — Soluţie de acetat de uranil $(CH_3COO)_2 \cdot UO_2.2H_2O$ (GM. 424,19) în apă bidistilată în concentraţie de $2,5.10^{-2}$M.

Determinarea absorbanţei în funcţie de lungimea de undă

Într-un balon cotat de 25 ml se aduc 3 ml soluţie reactiv 5.10^{-4}M, se adaugă 1 ml soluţie de acetat de uranil $2,5.10^{-2}$M şi apoi 1 ml apă bidistilată (*p*H-ul soluţiei este 3,90). Citirile s-au efectuat la spectrofotometrul UV—VIS cu înregistrare automată în domeniul 54 000—13 000 cm^{-1} în cuve de 1 cm şi cu viteza $v = 1x$.

Se constată că complexul prezintă un umăr la 420 nm şi două maxime de absorbţie la 620 şi 680 nm (fig. 1).

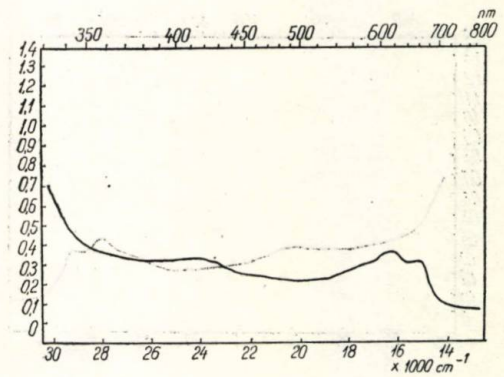


Fig. 1. Variaţia absorbanţei în funcţie de lungimea de undă

* Nota I a apărut în Revista de Chimie, 27 nr. 3, 1976, p. 233.

Tabelul 1

CALCULUL STATISTIC

Nr.	x	X * * 2	Y	Y * * 2	X * Y	$X + Y$	$(X + Y)$ * *2
1	0.216	0.046656	0.11	0.0121	0.02376	0.326	0.106276
2	0.432	0.186624	0.20	0.0400	0.08640	0.632	0.399424
3	0.648	0.419904	0.32	0.1024	0.20736	0.968	0.937024
4	0.864	0.746496	0.41	0.1681	0.35424	1.274	1.623075
5	1.080	1.166399	0.50	0.2500	0.34000	1.580	2.496399
6	1.296	1.679614	0.64	0.4096	0.82944	1,936	3.748095
7	1.512	2.236143	0.75	0,5629	1.13400	2.262	5.116644
8	1.728	2.985983	0,86	0.7396	1.48608	2.588	6.697741
9	1.944	3.779137	0.97	0.9409	1.88568	2.914	8.491399
10	2.160	4.665599	1.06	1.1230	2.28960	3.220	10.368402
TOT	11.880	17.962555	5.82	4.3488	8.83656	17.700	39.984482

$XM = 1.1880$ $YM = 0.582$ SIGMA $X = 0.620412886$ SIGMA $Y = 0.310090423$ R $= 0.99925$ TGALFA $= -0.7505$
$X = 1.9992514$* Y + 0.024435043 $M_1 = 2.0022478$
$Y = 49944$ * $X - 0.011333406$ $M_2 = 0.5001874$
SUMA DE $(X+Y)$* *2 = 39.984482 SUMA DE X * * 2 = 17.902555 SUMA DE Y * * 2 = 4. 4.3488
SUMA DE 2 * X * Y = 17.673126 SUMA DE (X * * 2+2 * X * Y+Y * * 2) = 39.984482

Variaţia absorbanţei în funcţie de timp

În continuare, autorii au studiat stabilitatea complexului în funcţie de timp, citirile probelor efectuîndu-se din 5 în 5 min, la acelaşi aparat şi în cuve de 1 cm. Se observă că timp de 65 min nu se modifică culoarea complexului chelat (fig. 2).

Variaţia absorbanţei în funcţie de pH

Întrucît valoarea pH este foarte importantă în comportarea stabilităţii complecşilor, autorii au studiat variaţia absorbanţei în funcţie de pH. Se constată că absorbanţa maximă pentru lungimea de undă de 620 nm este la pH 3,90, în timp ce pentru 680 nm absorbanţa maximă este la pH 2,60 (fig. 3 şi 4).

Studiul variaţiei absorbanţei în funcţie de concentraţie

În baloane cotate de 25 ml se pipetează din soluţia de acetat de uranil de concentraţie $2{,}5.10^{-2}$M, volume cuprinse între 1—10 ml, se adaugă 2 ml soluţie de reactiv 5.10^{-5}M şi 0,50 ml acid clorhidric concentrat (D = 1,19). Se completează la semn cu apă bidistilată, pH-ul soluţiilor fiind 2,60. În caz contrar se ajustează cu acid clorhidric concentrat.

Determinările s-au efectuat la un spectrofotometru VSU—2p Zeiss-Jena, în cuve de 1 cm şi la lungimea de undă de 680 nm.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 1 şi în figura 5.

Se constată că metoda permite determinarea ionului UO_2^{2+} în concentraţiile cuprinse între $0{,}216.10^{-3}$ şi $2{,}16.10^{-3}$ g/ml, limite în care se respectă legea Lambert-Beer.

Calculul statistic

Calculul statistic al erorilor şi verificarea metodei s-au făcut la maşina electronică de calcul în limbajul Fortran.

Coeficientul de corelaţie r s-a calculat după formula:

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n}\sum xy\right] - \bar{x}\bar{y}}{\sigma x \cdot \sigma y}$$

obţinîndu-se valoarea $r = 1$, ceea ce arată dependenţa liniară dintre absorbanţă şi concentraţie.

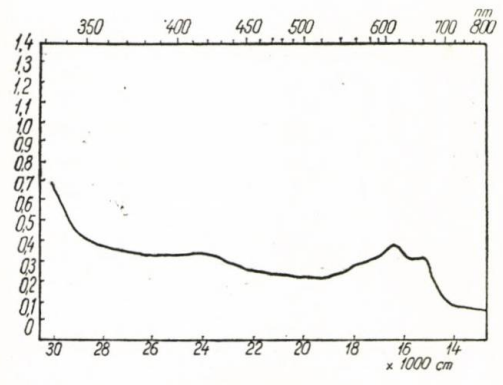


Fig. 2. Variaţia absorbanţei în funcţie de timp (5—60 min.).

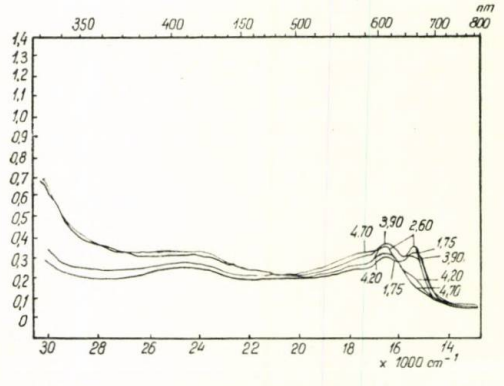


Fig. 3. Variaţia absorbanţei în funcţie de pH.

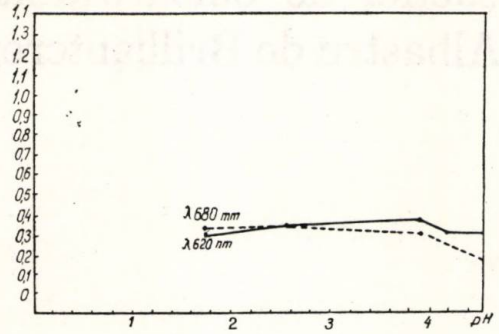


Fig. 4. Reprezentarea grafică a absorbanţelor maxime în funcţie de *p*H.

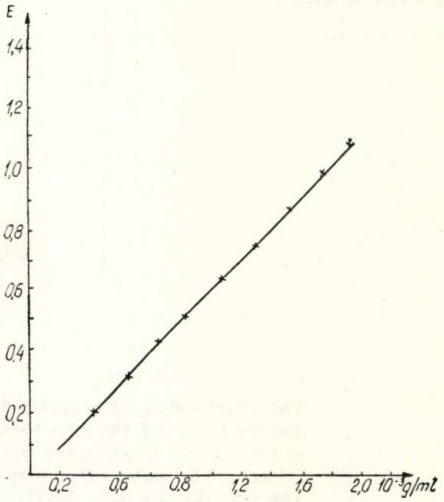


Fig. 5. Verificarea legii Lambert-Beer.

Abaterile standard σ_x şi σ_y au fost calculate cu ajutorul relaţiilor:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - \bar{x}^2} \qquad \sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y^2}{n} - \bar{y}^2}$$

Ecuaţiile:

$$y - \bar{y} = r\frac{\sigma y}{\sigma x}(x - \bar{x}); \; x - \bar{x} = r\frac{\sigma x}{\sigma y}(y - \bar{y})$$

dau două drepte care se confundă, unghiul calculîndu-se după relaţia:

$$\frac{m_2 - m_1}{1 + m_1 m_2} = \operatorname{tg} \alpha$$

în care m_1 şi m_2 reprezintă coeficienţii unghiulari ai dreptelor care se calculează astfel:

$$m_1 = r\frac{\sigma y}{\sigma x} \qquad \text{şi} \qquad m_2 = \frac{1}{r} \cdot \frac{\sigma y}{\sigma x}$$

Verificarea calculelor se face conform relaţiei:

$$\sum (x + y)^2 = \sum (x^2 + 2xy + y^2)$$

prin care se obţin valori identice.

Concluzii

S-a studiat capacitatea de complexare între acidul 2-azo-[7′-(1′,8′-dihidroxi-3′,6′-disulfo-2′-azo)-naftil-2″ -carboxifenil]-fenilfosfonic şi ionul uranil cu care formează un complex solubil a cărui culoare variază în funcţie de *p*H. Complexul format, cu o mare stabilitate în timp, prezintă trei absorbanţe, la 420, 620 şi 680 nm. Folosind această reacţie de complexare, s-a stabilit o nouă metodă spectrofotometrică de determinare a ionului uranil. Metoda permite dozarea unor cantităţi de ordinul 0,216.10^{-3} — 2,16.10^{-3} g/ml. Calculul statistic confirmă că legea Lambert-Beer este verificată pentru domeniul de concentraţie menţionat.

Bibliografie

1. Westerbach S. J., Marthel A. E., Nature, 178, 1956, p. 321.
2. Uhling E., Achilles W., Z. Chem. 5, 1965, p. 109.
3. Weaterbach S. J., Rajan K. S., Marthel A. E., J. Am. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 2567.
4. Kabacinik M. I., Lastovski R. P., Medved T. Ya., Medintsev V. V., Kopakova I. D., Dyatlova N. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., I **77**, nr. 3, 1967, p. 582.
5. Tihonova L. I., J. Neorg. Khim., **13**, nr. 10. 1968, p. 2687.
6. Dyatlova N. M., Medintsev V. V., Medved T. Ya., Kibacinik M. I., J. Obshch. Khim., **38**, nr. 5, 1968, p. 1071.
7. Steward W. E., Sidall T. H., J. Inorg. Chem., **30**, nr. 12. 1968, p. 3281.
8. Uhling E., Achilles W., J. Prakt. Chem. **311**, 1969, p. 529.
9. Zhadanov B. V., Dyatlova N. M., J. Fiz. Khim. **43**, nr. 3, 1969, p. 744, C. A. 1969, 71, 29942 k.
10. Rajan K. A., Murafe J., Marthel A. E., J. Am. Chem. Soc. **91**, 1969, p. 4408.
11. Karajanis M. M., Owens C., Pytlewski L. L., Labes M. M., J. Inorg. Nuclr. Chem. **31**, nr. 7, 1969, p. 2059.
12. Giesbrect E., Melardi E. B., An Acad. Brazil Cienc. 41 nr. 1, 1969 p. 55, C. A. 71, 1969, 66826 w.
13. Nedden P., Fr. Z. Anal. Chem. 1969, 247, 236—8. 247, 1969, p. 236.
14. Ligget S. J., Libby R. A., Talanta, **17**, 1970, p. 1135.
15. Lukin A. M., Kalinina L. D., Zavarihina G. B., J. Obsch. Khim. **30**, 1960, p. 4072.
16. Nemodruk A. A., Novikov I. P., Lukin A. M., Kalinina I. D., J. Anal. **16**, 1961, p. 181.
17. Nemodruk A. A., Novikov I. P., Lukin A. M., Kalinina I. D., J. Anal. **16**, 1961, p. 292.
18. Budesinsky B., Collec. Czech. Chem. Comm., **28**, 1963, p. 2902.
19. Budesinsky B., Haas K., Betdekova A.; IDEM, **32**, 1967, p. 1528.
20. Lukin A. M., Bolotina N. A., Zavarihina G. B., Tr. Vses. Nauch. Isled. Inst. **30**, 1967, p. 42; C. A. 69, 1968, 15596 x.
21. Lukin A. M., Zavarihina G. B., Bolotina N. A., Brevet U.R.S.S. 199143, 1967; C. A. 68, 1968, 95964 h.
22. Lukin A. M., Bolotina N. A., Zavarihina G. B., Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reactivov Osobo Chist. Khim. Vesch. **30**, 1967, p. 50; C. A. 68, 1968, 88177 a.
23. Kina K., Toei K.; Bull. Soc. Chim. Japan, **44**, nr. 9, 1971, p. 2416.
24. Katayama T., Miyata H., Toei K., Bull. Soc. Chim. Japan, **44**, nr. 10, 1971, p. 2712.
25. Katayama T., Miyata H., Toei K., Bull Soc. Chim. Japan, **44**, nr. 11, 1971, p. 3040.
26. Kusin E. L., Savin S. B., J. Anal. Khim., **10**, 1969, p. 1480.

CONSTANTIN PĂTROESCU
MARIETA COJOCARU

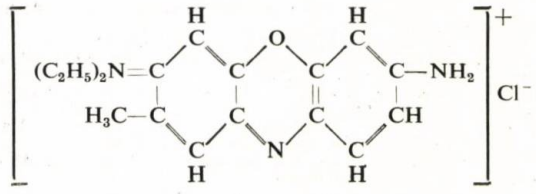
Asupra reacţiei de culoare dintre Fe(III) şi Albastru de Brilliantcrezil

D.C. 543.432: 546.723

The exprimental data obtained from studying the reaction between the Fe(III) ion and the basic dye Brilliant Cresil Blue are presented. The colour reaction takes place in HCl 4-6 M medium and the reaction product is stabilised by extraction in organic solvents. The molar extinction coefficient expressed in $l.mol^{-1}.cm^2$ is $2{,}4.10^4$. The Ga(III), Bi(III), Au(III, Tl(III) ions present some interference. The combination ratio Fe: Brilliant Cresil Blue is 1:1.

Pe baza datelor din literatura de specialitate se poate stabili că pentru determinarea spectrofotometrică a ionului Fe(III) utilizarea coloranţilor organici bazici se soldează cu bune rezultate [1,2]. Studierea acestor reacţii prezintă interes pentru că în funcţie de colorant, de aciditatea mediului şi de solvent se poate elimina interferenţa multor ioni străini.

În prezenta lucrare se studiază spectrofotometric reacţia ionului Fe(III) cu Albastru de Brilliantcrezil. Colorantul produs de firma E. Merck AG Darmstadt se dizolvă în apă. Formula colorantului este:



Partea experimentală

Reactivii utilizaţi:

— soluţie de sulfat feriamoniacal preparat în HCl 1 M;
— soluţie apoasă de Albastru de Brilliantcrezil, 0,4%;
— acid clorhidric în soluţie concentrată;
— solvent: benzen + metiletilcetonă (2 : 1).

Ustensilele şi aparatele folosite au fost: pipete, baloane cotate, pîlnii de separare, spectrofotometru VSU-2.

Modul de lucru

În pîlnii de separare se pipetează soluţie de Fe(III), soluţie de colorant şi acid clorhidric. Se adaugă apă distilată astfel ca volumul final apos să fie de 10 ml. Probele se agită puternic, timp de 1 min, cu 15 ml solvent organic. Probele martor se prepară în aceleaşi condiţii cu deosebirea că în locul soluţiei de Fe(III) se adaugă soluţie de HCl 1 M. După separarea fazelor se măsoară extincţia extractului.

Interpretarea rezultatelor

Lungimea de undă. Cloroferatul de Albastru de Brilliantcrezil prezintă un maximum de absorbţie la 630 nm aşa cum se observă în figura 1.

Colorantul absoarbe la aceeaşi lungime de undă şi de aceea se recomandă utilizarea soluţiilor-martor.

Aciditatea soluţiei. S-a studiat modul în care concentraţia acidului clorhidric din soluţie influenţează asupra extincţiei.

În figura 2 se observă că extincţia are o valoare maximă cînd aciditatea soluţiei este de 4—6 M.

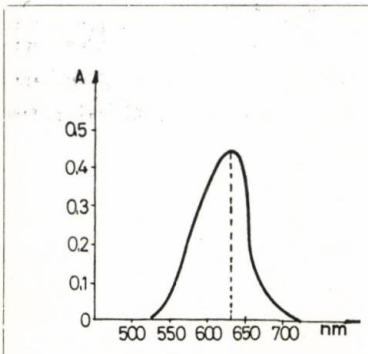


Fig. 1. Variaţia densităţii optice cu lungimea de undă.

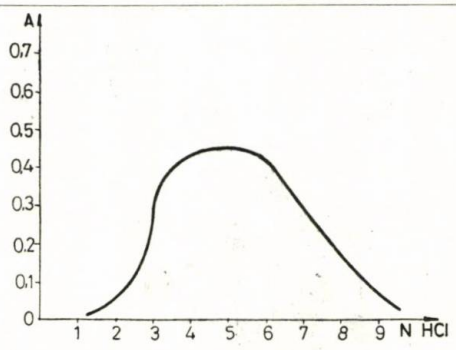


Fig. 2. Variaţia densităţii optice cu aciditatea soluţiei.

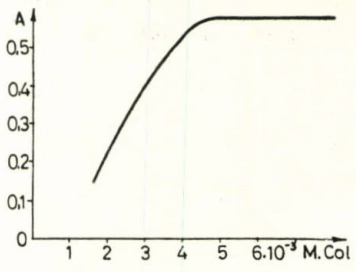


Fig. 3. Variaţia densităţii optice cu concentraţia colorantului.

Tabelul 1

INFLUENȚA SOLVENTULUI

Solvent	$E_{630}^{0,5}$
Benzen	0,00
Benzen + eter (2 : 1)	0,00
Benzen + acetonă (2 : 1)	0,35
Benzen + izobutilmetilcetonă (2 : 1)	0,38
Benzen + metiletilcetonă (2 : 1)	0,55
Benzen + ciclohexanonă (2 : 1)	0,54

Tabelul 2

INFLUENȚA UNEI SERII DE IONI TRIVALENȚI STRĂINI

Fe(III) introdus, μg/10 ml	Ioni străini adăugați, μg/10 ml	Fe(III) găsit, μg/10 ml	Diferență, μg/10 ml
25,0	Au 25,5	31,0	+ 6,0
	Bi 209,0	33,6	+ 8,6
	Ga 10,0	97,3	+ 72,3
	In 28,5	25,0	0,0
	Sb 122,6	25,0	0,0
	Tl 30,6	26,3	+ 1,3

Tabelul 3

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE, K

Nr. crt.	Concentrația molară		p	X_{max}	K
	Fe(III)	Albastru de Brilliantcrezil			
1	$2,235.10^{-3}$	$4,470.10^{-3}$	2	0,47	$6,26.10^{-3}$
2	$2,235.10^{-3}$	$8,940.10^{-3}$	4	0,43	$7,03.10^{-3}$

Valoarea medie $K_m = 6,64.10^{-3}$

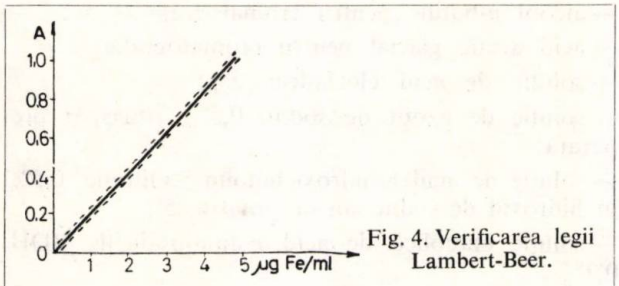


Fig. 4. Verificarea legii Lambert-Beer.

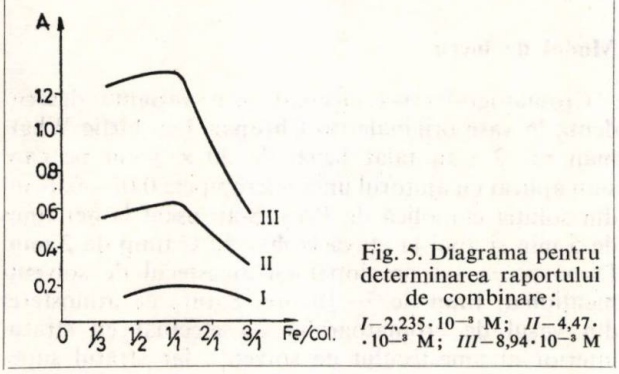


Fig. 5. Diagrama pentru determinarea raportului de combinare: I — $2,235 \cdot 10^{-3}$ M; II — $4,47 \cdot 10^{-3}$ M; III — $8,94 \cdot 10^{-3}$ M

Concentrația colorantului. În figura 3 se prezintă dependența extincției de concentrația Albastrului de Brilliantcrezil.

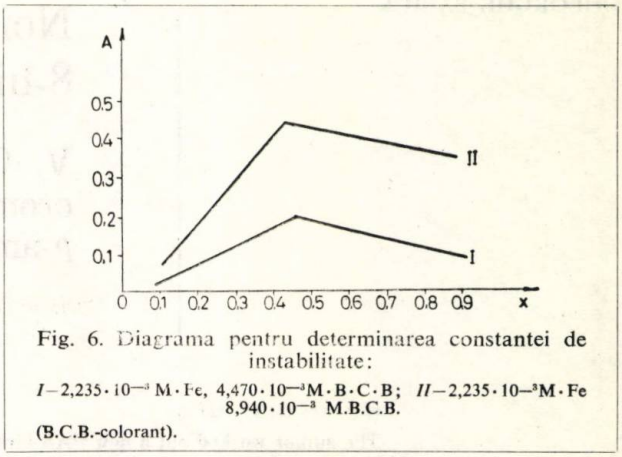


Fig. 6. Diagrama pentru determinarea constantei de instabilitate:

I — $2,235 \cdot 10^{-3}$ M · Fe, $4,470 \cdot 10^{-3}$ M · B · C · B; II — $2,235 \cdot 10^{-3}$ M · Fe $8,940 \cdot 10^{-3}$ M.B.C.B.

(B.C.B.-colorant).

Din grafic rezultă că reacția decurge în condiții bune dacă se realizează o concentrație a colorantului în soluția de analizat de cel puțin $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Alegerea solventului. Experimentările s-au efectuat cu benzen și amestecuri formate din benzen și eter, benzen și cetone. Rezultatele se prezintă în tabelul 1, din care se observă că solventul cel mai eficient este cel format din benzen și metiletilcetonă în raportul de amestecare 2:1.

Concentrația metalului. Diagrama de standardizare se prezintă în figura 4.

Din diagramă rezultă că legea Lambert-Beer este satisfăcută. Coeficientul molar de extincție, exprimat în $1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$ este 24600.

Limita de detecție este egală cu 0,1 μgFe/cm³. Calculul statistic arată că pentru 45 μgFe/10 cm³ eroarea este egală cu ± 1,0234 μgFe.

Interferențe. Reacția dintre Fe(III) și Albastru de Brilliantcrezil în condițiile de lucru, menționate nu este deranjată de ionii In(III) și Sb(III), însă ionii Ga(III), Bi(III), Au(III) și Tl(III) interferă. Aceste afirmații se demonstrează prin datele din tabelul 2.

Raportul de combinare. Respectînd condițiile de reacție, 3 perechi de soluții izomolare au folosit pentru construirea diagramelor din figura 5, necesare determinării raportului de combinare.

Din figura 5 se constată că raportul de combinare Fe/Albastru de Brilliantcrezil este de 1:1. Deci se poate presupune că reacția respectivă decurge după mecanismul următor:

$$Fe^{3+} + 4HCl = HFeCl_4 + 3H^+$$

$$HFeCl_4 + B^+Cl^- = BFeCl_4 + HCl$$

n care B^+ este cationul colorantului.

Constanta de instabilitate. În concordanță cu condițiile optime în care decurge reacția, s-au utilizat 2 perechi de soluții neizomolare pentru determinarea constantei de instabilitate. Datele experimentale se prezintă în figura 6.

Din aceste date s-a calculat valoarea constantei de instabilitate K, așa cum se vede din tabelul 3.

Bibliografie

1. Lisenko, N. F., Mustafin, I. S., Molot, L. A., Izv. Vysshikh Uchebn, Zavedenii, Khim i Khim Teknol 5, 1962, p. 712, C.A., 58,877lg, 1963.
2. Gregorowicz, Z., Suwinska, T., Zeszyzy Nauk Politech. Slask, Chem. 23, 1964, p. 67, C. A., 62, 15903c, 1965.

* * *

GHEORGHE BALICA

Noi aplicaţii ale unor derivaţi ai 8-hidroxichinolinei (oxinei).

V. Contribuţii la indentificarea prin cromatografie pe hîrtie a acidului *p*-aminosalicilic*

D.C. 543.544.42: 547.587.1

The author worked out a new PAS identification method by paper chromatography by using the 8-hydroxiquinoline-5-sulphonic acid to 0,5% in alkaline solutions of potassium and sodium hydroxide at 5%. The sensitivity limit has been determined (20 μg/ml) and so was the Rf value as a function of the working conditions (~0.80)

Acţiunea tuberculostatică a acidului *p*-aminosalicilic (PAS) a fost descoperită în anul 1946 de către cercetătorul L e h m a n [1, 3]. PAS-ul este un chimioterapic, activ exclusiv asupra tulpinilor de *microbacterium tuberculosis* [2]. Literatura de specialitate menţionează o gamă variată de reacţii de culoare pentru identificarea PAS-ului.

Dintre primele reacţii de identificare se citează reacţia cu clorură ferică şi reacţia bazată pe diazotarea PAS-ului şi cuplarea sării de diazoniu formate cu o soluţie alcalină de β-naftol [5—7].

Literatura de specialitate mai recomandă ca reactivi de culoare, soluţia de fericianură de potasiu în soluţie de hidroxid de potasiu [6]. Cercetătorul L. R o s e n t h a l e r utilizează sarea de diazoniu a *p*-nitroanilinei, care prin cuplare cu PAS în soluţii alcaline formează de asemenea azocoloranţi [8]. De asemenea, acidul *p*-aminosalicilic se poate identifica după separare prin cromatografia pe hîrtie sau în strat subţire cu *p*-dimetilaminobezaldehidă [9, 10]. S h i h utilizează acidul *p*-nitrozobenzoic [11] etc.

Recent, cercetătorii polonezi R z e s z u t k o şi J a n i k au utilizat o soluţie amoniacală de azotat de Cu (II) pentru identificarea urmelor de *m*-aminofenol în diverse preparate farmaceutice ale PAS-ului [12, 13]. Acidul *p*-aminosalicilic şi sărurile sale conţin adesea ca impuritate *m*-aminofenolul, care se formează prin decarboxilarea PAS-ului. Toxicitatea destul de ridicată a *m*-aminofenolului impune în mod riguros decelarea lui în diverse preparate farmaceutice ce conţin PAS (tablete, soluţii etc.).

Avînd în vedere cercetările autorului cu privire la sinteza unor derivaţi ai acidului *p*-aminosalicilic [14], precum şi studiile analitice referitoare la identificarea unor compuşi cu funcţiune amină primară liberă ca: vitamina H (PAB), novocaină, anestezină [15], sulfatiazol [16], PAH [17], sulfametin şi neoxazolul [18] şi a azotaţilor din apele poluate [19] cu acidul 8-hidroxi-chinolin-5-sulfonic, autorul a extins utilizarea acestui reactiv şi la identificarea PAS-ului după separare prin cromatografie pe hîrtie. Separarea cromatografică a PAS-ului s-a efectuat cu developant clasic: butanol—acid acetic—apă (50—10—40) timp de 7—10 ore după indicaţiile din literatura de specialitate [20]. Acidul *p*-aminosalicilic separat, se pune în evidenţă prin pulverizare cu o soluţie de acid clorhidric 5% şi apoi cu o soluţie de azotit de sodiu 0,5%, proaspăt preparată. După 2—3 min se pulverizează cu o soluţie de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic 0,5% în hidroxid de sodiu sau potasiu 5%, cînd se obţin pete colorate în portocaliu-roşu, de azocoloranţi ai oxinei sulfonate.

Partea experimentală

Reactivii necesari:

— alcool *n*-butilic pentru cromatografie;
— acid acetic glacial pentru cromatografie;
— soluţie de acid clorhidric, 5%;
— soluţie de azotit de sodiu, 0,5%, proaspăt preparată;
— soluţie de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, 0,5%, în hidroxid de sodiu sau de potasiu, 5%;
— soluţie etanolică de acid *p*-aminosalicilic BDH, 0,2%.

Modul de lucru

Cromatografia s-a efectuat prin varianta descendentă în vase originale tip Chropa. Din hîrtie Whatman nr. 2 s-au tăiat benzi de 30 × 5 cm pe care s-au aplicat cu ajutorul unei micropipete 0,02—0,04 ml din soluţia etanolică de PAS. S-au uscat la aer timp de 5 min şi apoi la etuvă la 40—50°C timp de 2 min. După aceea s-a developat cu amestecul de solvenţi menţionat, timp de 7—10 ore. Saturarea atmosferei din vasul de cromatografie s-a efectuat cu stratul inferior al amestecului de solvenţi, iar stratul superior s-a folosit ca fază mobilă pentru developare. Benzile s-au scos, s-au uscat la aer timp de 10 min şi circa 2 min la etuvă de 40—50°C. În continuare s-au fixat pe o baghetă de sticlă, cu ajutorul unor

* Nota IV a apărut în Revista de Chimie, **27**, nr. 1, 1976, p. 73

cleme şi s-au supus următorului tratament: s-au pulverizat cu o soluţie de acid clorhidric, 5%, apoi cu o soluţie de azotit de sodiu, 0,5%; după 2—3 min s-au pulverizat cu soluţia alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, cînd au apărut pete colorate în portocaliu-roşu de azocoloranţi ai oxinei sulfonate. Cromatogramele obţinute după tehnica de lucru descrisă sînt redate în figura 1.

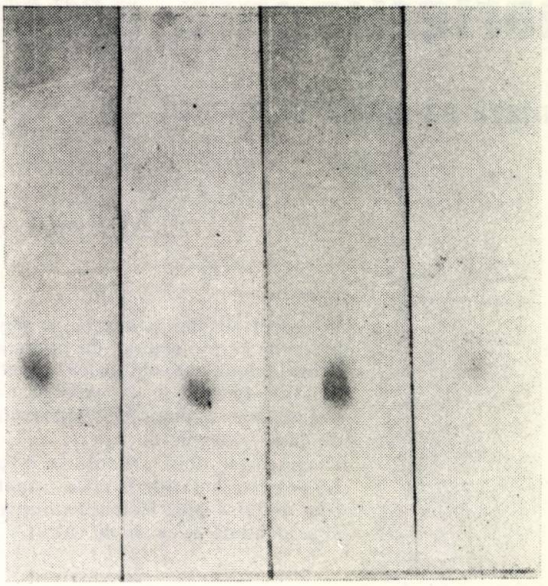


Fig. 1.

Concluzii

S-a instituit o nouă reacţie de culoare pentru identificarea după separare, prin cromatografia pe hîrtie a PAS-ului, prin folosirea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic. De asemenea s-a determinat valoarea R_f în funcţie de condiţiile date ($\sim$ 0,80). Prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, se pot identifica prin cromatografia pe hîrtie 20 μg PAS/ml. Reactivul folosit este foarte stabil în soluţie, ceea ce reprezintă un avantaj faţă de alţi reactivi indicaţi în literatura de specialitate (β-naftol, acid *p*-nitrobenzoic etc.).

Bibliografie

1. Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză. Ediţia 2-a. Ed. tehnică Bucureşti, 1966, p. 635.
2. Dumitrescu, N., Kaufman, S. şi Mita, N., Tuberculostatice româneşti. Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, 1960 p. 25.
3. Balica, Gh., Hidrazide şi derivaţi cu acţiune tuberculostatică. Univ. V. Babeş, Cluj. Lucrare de Stat. 1958
4. Faxhalek, E., Schubert, I., Pharmazie, **14**, 1952, p. 7.
5. * * * Farmacopaea Română, Ed. VII-a. Ed. medicală, Bucureşti, 1965, p. 447. 358.
6. Bauer, H. şi Moll, H., Die organische Analyse, 4. Auflage, Leipzig, 1960, p. 358.
7. Albert, F., Bărbulescu, N., Hölszky, C., şi Greff, C., Analiza chimică organică ediţia II-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970, p. 372
8. Rosenthaler, L., Pharmaz. Ztg. **101**, 1956, p. 150.
9. Hais, I. M. şi Macék, K., Cromatografia pe hîrtie. Traducere din limba cehă. Ed. tehnică, Bucureşti, 1960, p. 400.
10. Kelemen, F., Tanos, B. şi Halmagi, D., Biochem. J. **47**, 1950, p. 138.
11. Shih, I. K., J. Pharm. Sci., **60**, nr. 12, 1971, p. 140.
12. Rzeszutko, W. şi Janik, B., Acta Polon. Pharm. XXXI, nr. 3, 1974, p. 370.
13. Rzeszutko, W. şi Janik, B., Acta Polon, Pharm. XXXI, nr. 3, 1974, p. 370.
14. Balica, Gh. Despre derivaţii PAS-ului, Rev. Chim. nr. 3, 1960, p. 370.
15. Balica, Gh. şi Ştefan, Il., Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 390.
16. Balica, Gh. şi Vărzaru A., Rev Chim. **25**, nr. 3, 1974, p. 249.
17. Balica, Gh. şi Vlădoiu Il., Rev. Chim. 27, nr. 1, 1976, p. 73.
18. Balica, Gh. şi Deaconeci El. Contribuţii la identificarea prin cromatografia pe hîrtie a unor sulfonamide heterociclice (neoxazol şi sulfametin). sub tipar.
19. Balica Gh. şi Vărzaru, A. Rev. Chim. **24**, nr. 12, 1973, p. 1001.

* * *

NOUTĂŢI ÎN CHIMIE

Cu toate perfecţionările aduse în ultima vreme magnetofoanelor, benzilor şi celorlalte accesorii ale imprimării magnetice, înregistrarea pe discuri continuă să deţină supremaţia în ce priveşte calitatea redării sunetelor, ceea ce a influenţat sporirea cererilor de materiale specifice acestui domeniu.

Prin eforturile unui colectiv de specialişti români, a fost definitivată o tehnologie originală de obţinere a copolimerului clorură de vinil-acetat de vinil utilizat la fabricarea discurilor fono. Inregistrările experimentale efectuate la Electrecord pe mostrele noului produs au confirmat calitatea sa foarte bună, fidelitatea reproducerii fluxului sonor. Ca răspuns la solicitările beneficiarilor interni şi externi, noua tehnologie a fost aplicată la scară industrială, prin adaptarea unei instalaţii la Combinatul chimic din Rîmnicu Vîlcea, fapt care situează în prezent România printre primele zece ţări din lume producătoare de copolimer clorură de vinil-acetat de vinil.

*

La Combinatul chimic din Rîmnicu Vîlcea a fost aplicat de curînd la scară semiindustrială un nou procedeu de obţinere a epiclorhidrinei, produs utilizat în continuare la fabricarea glicerinei sintetice. La rîndul său, glicerina îşi găseşte o largă aplicare în diverse domenii, cum sînt sinteza şi condiţionarea unor medicamente, sinteza unor explozivi, obţinerea răşinilor epoxidice, a lacurilor şi vopselelor.

Avînd la bază o invenţie românească, noua metodă imprimă procesului de producţie un randament sporit, minimalizează reacţiile secundare, conduce la realizarea unor importante economii şi permite creşterea substanţială a productivităţii utilajelor din cadrul instalaţiei.

perfecționare profesională

sinteze de inginerie chimică

Metode de optimizare. I.

În cadrul ciclului „Sinteze de inginerie chimică" începînd cu acest număr se vor prezenta cîteva metode de optimizare cu domeniu larg de utilizare.
Primele două articole tratează metodele unidimensionale de optimizare. Se prezintă notațiile folosite în expunere și noțiunea de interval de nesiguranță. Sînt descrise trei metode: explorarea echidistantă, explorarea Fibonacci și interpolarea Lagrange, dîndu-se exemple de calcul.
Următoarele două articole se referă la metodele multidimensionale de optimizare. Se prezintă notațiile folosite, avantajele și dezavantajele unor metode de optimizare. Sînt descrise două metode: variația succesivă a variabilelor și metoda pantei maxime și se prezintă exemple de calcul.

Optimul se poate defini ca o stare foarte avantajoasă a unui sistem din punctul de vedere din care se face investigarea. O problemă de optimizare se constituie doar atunci cînd asupra stării sistemului se exercită influențe contrarii, prin intermediul unor mărimi ce se pot compara. Pentru a se putea face optimizarea unui sistem trebuie deci, ca acesta să aibă mai multe stări posibile — adică problema de optimizare să aibă mai multe soluții între care să se poată face alegerea, și fiecărei stări să-i fie atașată o valoare — pentru a se putea face compararea soluțiilor. În orice caz starea și structura sistemului de optimizat trebuie prezentate printr-un model matematic (restricțiile sistemului), iar scopul, punctul de vedere din care se face investigarea, trebuie formulat cantitativ (printr-o funcție scop sau funcție obiectiv). Optimizarea poate avea drept obiectiv atît forma relațiilor care constituie modelul matematic (optimizarea funcțiilor) cît și găsirea valorilor variabilelor modelului care definesc optimul (optimizarea parametrilor). Metodele de optimizare prezentate în continuare se referă doar la al doilea aspect.

Optimizarea poate avea drept scop găsirea unei stări staționare optime (optimizarea statică) sau a unei căi de evoluție optimă (optimizare dinamică) a unui sistem. Sistemele al căror optim se caută pot fi influențate de o singură variabilă, caz în care se aplică metode unidimensionale de optimizare, sau de mai multe variabile, pentru care se utilizează metode de optimizare multidimensionale. Dimensiunea problemei de optimizare este indicată de numărul variabilelor care trebuie să se determine pentru definirea optimului.

În ingineria chimică optimizarea poate avea drept scop: determinarea optimului tehnic sau tehnologic (profil de temperatură într-un reactor, grad de separare a unor componenți, producție maximă etc.); determinarea optimului economic (costuri minime etc.).

O sistematizare a metodelor de optimizare care se pot aplica la procesele din tehnologia chimică este următoarea [1]:

— metode analitice: căutarea analitică a extremului (pentru procese deterministe descrise de funcții diferențiabile); metoda multiplicatorilor Lagrange (pentru procese deterministe descrise de funcții diferențiabile care au restricții suplimentare sub formă de egalități, cum ar fi cele de bilanț de materiale); metode variaționale (cînd există criterii de optimalitate sub formă de funcționale); principiul maximului al lui Pontriaghin (pentru probleme de comandă optimală).

— metode de programare matematică: programarea liniară (optimizarea sistemelor cu restricții și funcție obiectiv descrise prin relații de ordinul întîi); programarea dinamică (pentru probleme cu situații variabile și care au o structură în trepte, etape sau stadii); programarea geometrică (optimizarea funcțiilor algebrice).

— metode de gradient (pentru procesele complexe ale tehnologiei chimice).

— metode automate bazate pe modelele cu autoreglare (pentru sisteme cibernetice).

— metode statistice: analiza în regresie (pentru sisteme cu descriere nedeterministă); analiza de corelație (pentru optimizarea și planificarea experimentelor) și altele.

Funcția scop și restricțiile problemei pot avea orice formă. Metodele descrise în continuare se referă la cele sub formă de egalități sau inegalități. În alegerea metodei de optimizare pentru fiecare caz în parte analiza pornește de la natura concretă a problemei. Totuși hotărîtoare pentru alegerea metodei sînt structurile funcției scop și ale restricțiilor. De obicei se folosesc drept ghid cazuri asemănătoare tratate în literatură.

1. Metode de optimizare unidimensională

Aceste metode se folosesc pentru rezolvarea unor probleme de optimizare în care funcția scop F depinde de o singură variabilă x. Trebuie aflată valoarea x^* a acestei variabile independente pentru care F are un extrem, minimul sau maximul funcției scop.

Metodele de optimizare unidimensională consideră că funcția scop $F(x)$ este unimodală adică are un singur extrem în intervalul care se investighează. Funcțiile multimodale, care au mai multe extreme în intervalul de cercetare, pot fi aduse la mai multe funcții unimodale prin divizarea domeniului de lucru.

Pentru simplificarea calculului domeniului închis [a, b] pe care este definită $F(x)$ se normează. Aceasta se realizează astfel: — se face o deplasare pe axa x cu valoarea „a" încît în acest punct apare originea sistemului de coordonate; — se împarte intervalul de lucru la mărimea lui și astfel în celălalt capăt al domeniului variabila x capătă valoarea 1. De exemplu dacă se cercetează domeniul de temperaturi [200—400°C] prin deplasarea T—200 se aduce origina la începutul intervalului și prin împărțirea (T—200)/(400—200) în punctul T = 400, adică la sfîrșitul intervalului, se obține valoarea 1.

În figura 1 se prezintă tipuri de funcții unimodale cărora li se pot aplica metodele descrise în continuare. Se observă

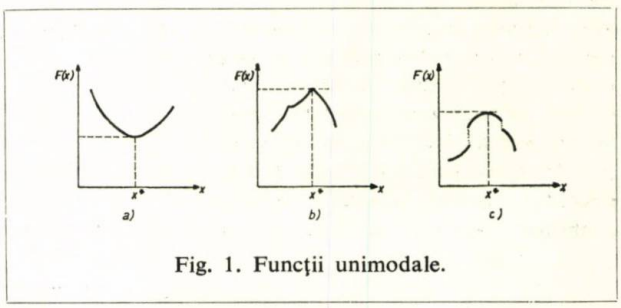


Fig. 1. Funcții unimodale.

Tabelul 1

CLASIFICAREA METODELOR DE EXPLORARE UNIDIMENSIONALE [2]

Metode	Simultane	Secvențiale
De explorare	Explorare * echidistantă	Explorare *) Fibonacci Interpolare Lagrange
De gradient	—	Interpolare Hermite

* aceste metode se descriu în continuare

că funcțiile pot prezenta discontinuități și extremul poate fi un minim (fig. 1. a) sau un maxim (fig. 1. b și 1. c).

O clasificare a metodelor de optimizare unidimensională este dată în tabelul 1. După relațiile pe care le folosesc aceste metode sînt:

— metode de explorare — care utilizează doar funcția scop F(x);
— metode de gradient — care utilizează atît funcția scop F(x) cît și derivata acesteia F'(x).

După modul de calculare a valorilor metodele de optimizare unidimensionale sînt:

— metode simultane — care nu utilizează în timpul calculului informația din determinările anterioare;
— metode secvențiale — care valorifică informația din determinările precedente.

Eficacitatea metodelor de optimizare pentru funcții unimodale se apreciază cu ajutorul intervalului de nesiguranță la cunoașterea extremului, și a conceptului minimax. Intervalul de nesiguranță este o parte a intervalului inițial și conține optimul. Pentru explicarea acestei noțiuni se reprezintă în figura 2 trei cazuri de funcții și intervale de nesiguranță corespunzătoare. Funcțiile sînt unimodale în intervalul [0,1] (normat). S-au luat în considerare punctele $x_1 = 0{,}1$, $x_2 = 0{,}4$ și $x_3 = 0{,}8$, pentru exemplificare. Se calculează sau se determină valorile funcției $F(x)$ în aceste puncte. Datorită unimodalității funcțiilor poate apare doar unul din cele trei cazuri: optimul se află spre mijlocul intervalului (*a*), la începutul intervalului (*b*) sau la sfîrșitul intervalului (*c*). Extremul funcției se poate afla numai la dreapta sau la stînga valorii celei mai mari (cînd se caută maximul) sau celei mai mici (cînd se caută minimul) dintre cele calculate. După poziția și mărimea valorilor funcției în cele trei puncte rezultă mărimea intervalului l_3 care conține extremul x^*, a intervalului de nesiguranță. Indicele se referă la numărul de puncte în care se calculează valoarea funcției — aici sînt trei puncte.

Intervalul de nesiguranță l_3 are în cazurile prezentate valorile 0,4 în cel mai favorabil caz (*b*) și 0,7 în cel mai nefavorabil caz (*a*).

Dacă o metodă de optimizare prescrie n valori în intervalul [0,1], limitele fiind desemnate $x_0 = 0$ și $x_{n+1} = 1$, extremul se află în intervalul:

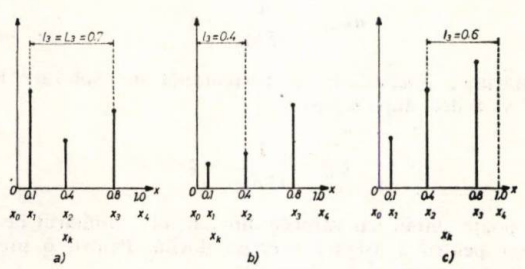


Fig. 2. Valori ale funcției și intervalele de nesiguranță corespunzătoare

$F(x_{k-1}) \leqslant F(x^*) \geqslant F(x_{k+1})$ — pentru probleme de maxim (1a)

$F(x_{k-1}) \geqslant F^*(x) \leqslant F(x_{k+1})$ — pentru probleme de minim (1b)

x_k fiind valoarea cea mai mare, respectiv cea mai mică dintre cele calculate și care diferă de regulă de x^*.

Deci intervalul de nesiguranță este pentru n puncte (de experimente sau calculate):

$$l_n = x_{k+1} - x_{k-1} \tag{2}$$

și depinde atît de valorile prescrise x_i, cît și de poziția lui x_k. În orice caz intervalul real de nesiguranță va fi cel mult egal cu cel mai mare interval dintre cele n intervale $(x_{i+1} - x_{i-1})$ cu $i = 1, \ldots, n$. Cel mai mare dintre aceste intervale se notează astfel:

$$L_n(x_i) = \max \; l_n(x_i, x_k) \qquad k = 1, \ldots, n \tag{3}$$

Pentru cazul reprezentat în figura 2:

$$L_3(0{,}1; 0{,}4; 0{,}8) = \max \; [(x_2 - x_0); (x_3 - x_1); (x_4 - x_2)] =$$

$$= \max \; [0{,}4; \; 0{,}7; \; 0{,}8] = 0{,}7 \tag{4}$$

Acest interval L_n este o măsură apriorică, ce-i drept pesimistă, a eficienței unei metode de optimizare. Se va alege deci acea metodă care pentru un număr n dat de valori x_i oferă cel mai mic interval de nesiguranță maxim posibil sau, dacă se fixează mărimea intervalului de nesiguranță, metoda care îl obține prin cel mai mic număr n de valori x_i.

Dacă există m metode de optimizare, adică de alegere a celor n puncte din intervalul [0,1] de lucru vom defini ca optimă metoda care asigură cel mai mic interval de nesiguranță L_n^* din cele m, adică utilizînd ecuația (3):

$$L_n^* = \min \; [\max l_n(x_i, x_k)]j \qquad \begin{matrix} j = 1, \ldots m \\ i = 1, \ldots, n \end{matrix} \tag{5}$$

care constituie o aplicare a conceptului minimax.

1.1. *Explorarea echidistantă*

În cazul explorării echidistante intervalul 0—1 este împărțit de cele n valori x_i în $n + 1$ părți egale și deci intervalul de nesiguranță maxim are valoarea:

$$L_n = l_n = \frac{2}{n+1}$$

Este o metodă simultană de optimizare deoarece nu se prelucrează în timpul calculului informația din determinările precedente. Avantajul metodei este deci că problema de optimizare poate fi prelucrată simultan de mai multe persoane, cu reducerea timpului de rezolvare. Dezavantajul este că necesită un număr mare de puncte x_i pentru a asigura o precizie bună, adică un interval de nesiguranță (în acest caz toate sînt egale) cît mai mic. De exemplu pentru:

— o precizie de 1%, $L_n = 0{,}01$, din ecuația (6) se obține $n = 199$ puncte;

— o precizie de 0,5%, $L_n = 0{,}005$, din ecuația (6) se obține $n = 399$ puncte.

Explorarea echidistantă este optimă între metodele simultane în sensul conceptului minimax: oricum ar fi așezate cele n puncte în [0,1] L_n are valoarea minimă pentru distanțe egale între ele.

Exemplul de calcul (1)

Se consideră un sistem de două reacții consecutive

$$A \rightarrow R \rightarrow S \tag{7}$$

pentru care trebuie determinată prin încercări concentrația maximă a produsului intermediar, F, în funcție de timpul de staționare x. Domeniul timpului de staționare disponibil se normează la [0,1]. Se pot efectua doar 4 încercări, din lipsă de timp.

Distribuind cele 4 încercări la distanțe egale se obține intervalul de nesiguranță:

$$L_4 = l_4 = \frac{2}{4+1} = 0{,}4 \tag{8}$$

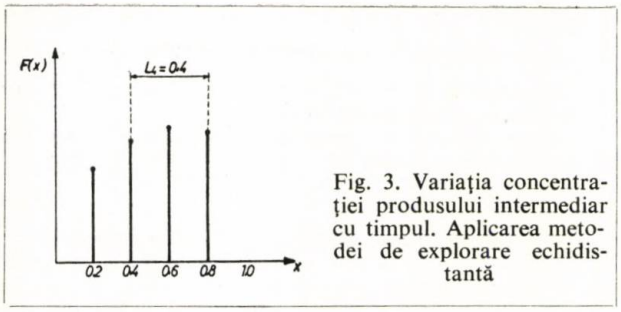


Fig. 3. Variaţia concentraţiei produsului intermediar cu timpul. Aplicarea metodei de explorare echidistantă

pentru efectuarea unor explorări echidistante în punctele 0,2; 0,4; 0,6; 0,8. În figura 3 sînt prezentate o serie de rezultate posibile. Se observă că maximul se află în intervalul (0,4—0,8) de lungime 0,4 conform ecuaţiei (8).

Orice alt mod de alegere a celor 4 valori x_i duce la un interval maxim de nesiguranţă mai mare.

Un caz concret de aplicare este oxidarea ciclohexanolului la acid adipic cu acid azotic, în care apare ca produs intermediar acidul nitrolic.

1.2. *Explorarea Fibonacci*

Această metodă se bazează pe folosirea şirului de numere constituit în anul 1202 de Leonardo din Pisa numit Fibonacci. Metoda de explorare a fost fundamentată matematic în 1953 de către J. Kiefer şi presupune că numărul n al valorilor x_i este fixat înainte de începerea explorării. Poziţiile valorilor succesive în procesul de căutare a optimului se stabileşte cu ajutorul numerelor Fibonacci şi ţinînd cont de rezultatele precedente. Explorarea Fibonacci este optimă între metodele succesive de explorare unidimensională în sensul că dă valoarea cea mai mică a intervalului maxim de nesiguranţă pentru un număr n dat de puncte de încercare (ecuaţia (6)).

Şirul de numere Fibonacci se calculează astfel:

$$(Fb)_0 = (Fb)_1 = 1 \tag{9}$$

$$(Fb)_n = (Fb)_{n-2} + (Fb)_{n-1} \tag{10}$$

adică fiecare număr din şir este suma celor două anterioare, cu excepţia primelor două numere care au, prin definiţie, valoarea 1.

În tabelul 2 se dau primele 22 numere Fibonacci.

Prin rezolvarea ecuaţiei de diferenţe (10) pentru condiţiile iniţiale (9) se ajunge la o relaţie utilizabilă pentru obţinerea numerelor Fibonacci în calculatoare numerice, astfel încît nu mai este necesară memorarea lor:

$$(Fb)_n = \frac{1}{\sqrt{5}}\left[\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1} - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{n+1}\right] \tag{11}$$

Modul de lucru pentru determinarea extremului unei funcţii scop $F(x)$ prin explorare Fibonacci este următorul [2]:

1. De la capetele intervalului [0,1] se extrage porţiunea:

$$d_1 = \frac{(Fb)_{n-1}}{(Fb)_n} \cdot 1 \tag{12}$$

Tabelul 2

NUMERE FIBONACCI

n	$Fb(n)$	n	$Fb(n)$
0	1	11	144
1	1	12	233
2	2	13	377
3	3	14	610
4	5	15	987
5	8	16	1597
6	13	17	2584
7	21	18	4181
8	34	19	6765
9	55	20	10946
10	89	21	17711

obţinîndu-se punctele $x_1^1 = 1 - d_1 = \dfrac{(Fb)_n - (Fb)_{n-1}}{(Fb)_n} =$

$$= \frac{(Fb)_{n-2}}{(Fb)_n} \tag{13}$$

$$x_0^1 = 0 + d_2 = \frac{(Fb)_{n-1}}{F(b)_n} \tag{14}$$

care au fost reprezentate în figura 4a.

2. Considerînd că se caută maximul funcţiei scop şi că $F(x_1^1) > F(x_2^1)$ se poate elimina intervalul $[x_2^1; 1]$ şi explorarea se va continua în intervalul $[0; x_2^1]$. Raţionamentul se poate reface şi pentru căutarea minimului, respectiv pentru alte valori ale funcţiei scop în cele două puncte.

3. Înlocuindu-se n prin $n-1$ în ecuaţia (12) se obţine o nouă distanţă între capetele noului interval:

$$d_2 = \frac{(Fb)_{n-2}}{(Fb)_{n-1}} \cdot d_1 = \frac{(Fb)_{n-2}}{(Fb)_{n-1}} - \frac{(Fb)_{n-1}}{(Fb)_n} = \frac{(Fb)_{n-3}}{(Fb)_n} \tag{15}$$

obţinîndu-se punctele:

$$x_1^2 = x_2^1 - d_2 = \frac{(Fb)_{n-1}}{(Fb)_n} - \frac{(Fb)_{n-2}}{(Fb)_n} = \frac{(Fb)_{n-3}}{(Fb)_n} \tag{16}$$

$$x_2^2 = 0 + d_2 = \frac{(Fb)_{n-2}}{(Fb)_n} \tag{17}$$

Din ecuaţiile (13) şi (17) se observă că în acest caz (ipotezele de la pasul 2 de mai sus) $x_2^2 = x_1^1$. Cele două noi puncte sînt reprezentate în figura 4b. Deoarece $F(x_2^2)$ este cunoscută, fiind egală cu $F(x_1^1)$ trebuie determinată numai valoarea $F(x_1^2)$. Cunoscînd aceste două valori din compararea lor se poate elimina din nou o parte a intervalului de explorare $[0; x_2^1)$ după care se începe o nouă explorare, şi aşa mai departe.

Ecuaţia (15) devine în cazul general, pentru pasul k:

$$d_k = \frac{(Fb)_{n-k}}{(Fb)_n} \tag{18}$$

La fiecare pas de calcul se extrage de la unul din capetele intervalului valoarea d_k şi se calculează doar unul din cele două puncte x_1^k, x_2^k, celălalt fiind deja calculat în pasul $k-1$. Deci în fiecare pas de calcul (cu excepţia primului) se explorează un singur punct nou.

În ultimul pas, al n-lea, cele două puncte coincid deoarece:

$$d_{n-2} = \frac{(Fb)_{n-(n-2)}}{(Fb)_n} = \frac{(Fb)_2}{(Fb)_n} = \frac{2}{(Fb)_n} \tag{19a}$$

$$d_{n-1} = \frac{(Fb)_{n-(n-1)}}{(Fb)_n} = \frac{(Fb)_1}{(Fb)_n} = \frac{1}{(Fb)_n} \tag{19b}$$

$$\text{şi deci } d_{n-2} = 2\, d_{n-1} \tag{19c}$$

adică intervalul d_{n-2} se înjumătăţeşte. Practic cel de al doilea punct în pasul $n-1$, cel care ar trebui să dea o nouă informaţie privind optimul va diferi de primul printr-o valoare ε, dependentă de precizia calculelor sau a determinărilor, adică:

$$d_{n-1} = \frac{1}{(Fb)_n} + \varepsilon \tag{20}$$

Mărimea intervalului de nesiguranţă în explorare Fibonacci va fi deci după n paşi:

$$L_n^* = \frac{1}{(Fb)_n} - \varepsilon \tag{21}$$

şi se poate stabili, cu valorile din tabelul 1 numărul de paşi necesar pentru a asigura precizia dorită. Pentru o precizie de 2% sînt necesari de exemplu:

$$0{,}02 \cong \frac{1}{(Fb)_n} - \varepsilon, \text{ adică 9 paşi } ((Fb)_9 = 55). \tag{22}$$

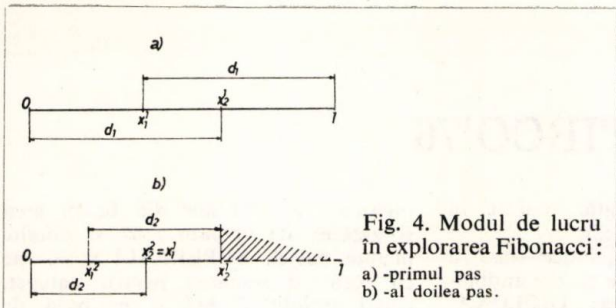


Fig. 4. Modul de lucru în explorarea Fibonacci:
a) -primul pas
b) -al doilea pas.

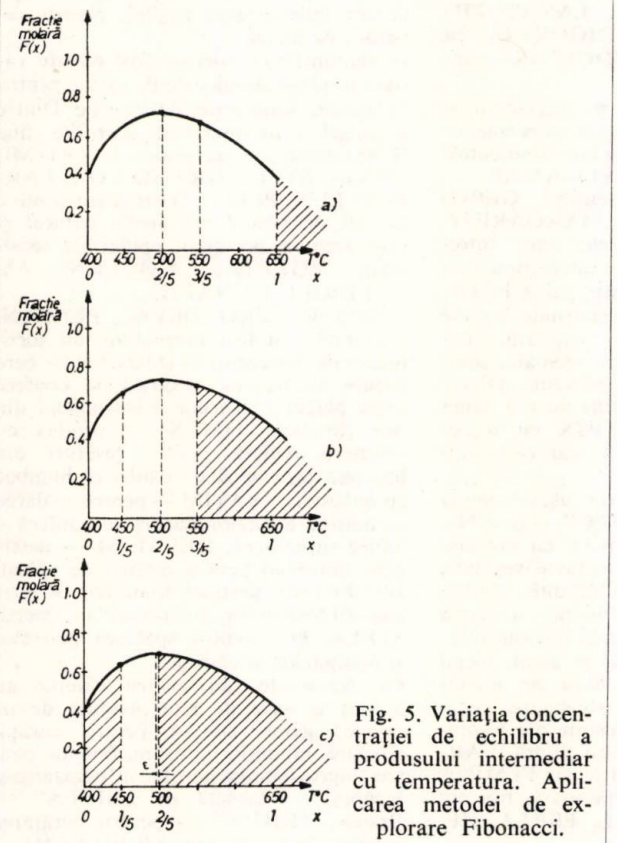


Fig. 5. Variația concentrației de echilibru a produsului intermediar cu temperatura. Aplicarea metodei de explorare Fibonacci.

Valorile exacte sînt 0,01818 și $\varepsilon = \pm\ 0{,}00182$

Exemplu de calcul (2)

Considerînd, ca și în exemplul (1), un sistem de două reacții consecutive:

$$A \rightleftharpoons R \rightleftharpoons S \qquad (23)$$

se urmărește să se determine concentrația maximă a produsului intermediar la echilibru (exprimată de exemplu în fracție molară) F, în funcție de temperatura x. Pentru sistemul izopentan-izoamilene-izopren intervalul de temperaturi este 400—650°C. În figura 5 se reprezintă desfășurarea metodei de explorare Fibonacci în acest caz pentru $n = 4$ determinări și o precizie experimentală $\varepsilon = 5$ grd C.

Domeniul de temperatură cuprins între 400 și 600 °C se normează pe intervalul [0 ; 1] astfel:

$$T = x\cdot(650-400) + 400 = 400 + 250\cdot x \text{ și } \varepsilon = \frac{5}{250} \qquad (24)$$

Din tabelul 1 se extrag numerele Fibonacci:

$$(Fb)_4 = 5,\ (Fb)_3 = 3,\ (Fb)_2 = 2,\ (Fb)_1 = 1,\ (Fb)_0 = 1$$

astfel că:

$$d_1 = \frac{(Fb)_3}{(Fb)_4} = \frac{3}{5}$$

și deci:

$$x_1^1 = 1 - \frac{3}{5} = \frac{2}{5} \Rightarrow T_1 = 400 + 250\cdot\frac{2}{5} = 500°C$$

$$x_2^1 = \frac{3}{5} \Rightarrow T_2 = 400 + 250\cdot\frac{3}{5} = 550°C$$

Din graficul prezentat în figura 5a rezultă (pentru simplificarea explicațiilor; în realitate se fac determinări sau calcule) că $F(x_1^1) > F(x_2^1)$. Se va explora deci intervalul $[0\ ;\ x_2^1]$ sau în domeniul temperaturilor [400; 550°C] în care:

$$d_2 = \frac{(Fb)_2}{(Fb)_4} = \frac{2}{5}$$

și deci:

$$x_1^2 = x_2^1 - d_2 = \frac{3}{5} - \frac{2}{5} = \frac{1}{5} \Rightarrow T_3 = 400 + 250\cdot\frac{1}{5} = 450°C$$

$$x_2^2 = 0 + d_2 = 0 + \frac{2}{5} = \frac{2}{5} = x_1^1 \Rightarrow T_1 = 500°C$$

Trebuie efectuată o determinare la $T_3 = 450$ °C. Din graficul prezentat în figura 5b, rezultă că T^* se situează în intervalul [450; 550°C].

Ultimul punct de determinare va rezulta cu:

$$d_3 = d_{n-1} = \frac{1}{(Fb)_4} + \varepsilon = \frac{1}{5} + \varepsilon$$

și deci:

$$x_1^3 = x_1^2 = \frac{1}{5} \Rightarrow T_3 = 450\ °C$$

$$x_2^3 = x_2^1 - d_3 = \frac{3}{5} - \left(\frac{1}{5} + \varepsilon\right) = \frac{2}{5} - \varepsilon \Rightarrow T_4 =$$

$$= 400 + 250\left(\frac{2}{5} - \frac{5}{250}\right) = 495\ °C$$

Ultima determinare se va face deci la $T_4 = 495$°C și T^* se va situa în [450 °C; 495 °C], figura 5c. Verificarea cu ecuația (21):

$$L_n = \frac{1}{5} - \varepsilon = x_2^3 = x_1^3 = \frac{2}{5} - \varepsilon - \frac{1}{5} = \frac{1}{5} - \varepsilon \text{ sau}$$

$$L_n = 45 \text{ grd C}$$

Dacă s-ar fi utilizat explorarea echidistantă, folosind ecuația (6):

$$L_n = \frac{2}{4+1} = \frac{2}{5} \text{ sau } L_n = 100 \text{ grd C}$$

În acest caz ($n = 4$) explorarea Fibonacci dă o precizie de două ori mai mare respectiv un interval de nesiguranță de două ori mai mic, dar determinările (sau calculele) nu se pot face în paralel.

Bibliografie

1. Kafarov, V., Methodes cybernetiques dans la technologie chimique, Editions Mir, Moscou, 1974.
2. Hoffmann, U., și Hofmann, H., Einführung in die Optimierung Verlag Chemie, Weinheim, 1971

C. V. RADU

Institutul Politehnic București
Facultatea de inginerie chimică
Catedra Organizare și conducere industrială.

▲ ▲ ▲

cronică

Chimia la TIBCO'76

Între 8 şi 15 mai a.c. Complexul expoziţional din Piaţa Scînteii a găzduit Tîrgul internaţional de primăvară TIBCO'76, manifestare economică de prestigiu, la care au participat peste 300 de firme din 21 de ţări ale Africii, Asiei şi Europei.

A 3-a ediţie TIBCO'76 a fost onorată de vizita tovarăşului Nicolae Ceauşescu, preşedintele Republicii Socialiste România şi a tovarăşei Elena Ceauşescu, a altor tovarăşi din conducerea de partid şi de stat. La pavilionul rezervat industriei chimice, secretarul general al partidului, apreciind realizările obţinute de chimiştii noştri, a cerut conducerii ministerului de resort să acorde pe viitor aceeaşi atenţie diversificării gamei sortimentale şi sporirii producţiei pentru satisfacerea cerinţelor în continuă creştere pe piaţa internă şi externă.

★

Industria chimică românească a fost prezentă la TIBCO'76 cu circa 800 de produse prezentate de întreprinderile de comerţ exterior CHIMIMPORT-EXPORT şi DANUBIANA.

Din gama medicamentelor s-au remarcat produsele originale româneşti cu prestigiu ridicat în ţară şi peste hotare: GEROVITAL H_3, ASLAVITAL, FOLCISTEINA U, GASTROFIBRAN, ETO, BOICIL forte, PELOX, PELL-AMAR. Au fost expuse de asemenea medicamente realizate în cooperare cu firme renumite în acest domeniu, ca CIBA-GEIGY, BAYER, PHARMACIA-UPPSALA, LEPETIT.

Printre medicamentele noi au atras atenţia specialiştilor şi vizitatorilor o serie de produse, ca: DICARBOCALM — antiacid cu acţiune rapidă, TRISILICALM — antiacid cu acţiune mai lentă şi cu efect prelungit, COLIMICIN — antibiotic utilizat în combaterea infecţiilor digestive, indicat atît pentru adulţi cît şi pentru copii, DEXTRAN 40 — substituent de plasmă cu acţiune rapidă, TRASILOL — antienzimă pentru tratamentul pancreatitelor acute, ARGININA—SORBITOL —cu acţiune hipoamoniemiantă, ACETOTEST — pentru identificarea corpilor cetonici la bolnavii diabetici. Toate acestea poartă marca Întreprinderii de medicamente—Bucureşti.

Printre produsele asimilate recent la Întreprinderea de medicamente „BIOFARM"—Bucureşti şi prezente în expoziţie s-au remarcat următoarele: ACID NALIDIXIC suspensie — chimioterapic pentru infecţii renale, SULFAMETIN suspensie — antiseptic intestinal, ambele pentru uz pediatric. Anul 1976 va aduce fabricarea la „BIOFARM" a unor medicamente noi ca: STOMACAINA spray — anestezic al mucoasei bucale folosit în diferite intervenţii chirurgicale, CODECAM spray — dezinfectant al cavităţii bucale şi faringiene, indicat în angine diverse, gingivite, stomatite, BUCLOSAMID P spray — produs antiinflamator şi keratolitic indicat în diferite afecţiuni ale pielii.

Întreprinderea de antibiotice—Iaşi a fost prezentă în expoziţie cu noi antibiotice de semisinteză, ca: DICLOXACILINA şi ETIL-SUCCINAT DE ERITROMICINĂ, alături de extracte vegetale şi substanţe pure, ca: ERGOTON, ACETILDIGITOXINA, LANATOZID C, LANATOZID A, DIGOXINĂ, ca şi NEOPRESOL şi NIDOFLOR — unguente.

Deosebit de atractive şi spectaculoase au fost standurile cu produse cosmetice şi de parfumerie. Pe lîngă binecunoscutele produse din gama PELL-AMAR — pentru tenul gras şi sensibil, GEROVITAL H_3 sau PELOX, MARGARETA — creaţie pentru tinerele fete. Întreprinderea „MIRAJ" — Bucureşti a prezentat, printre alte noutăţi, gama FAUN destinată tinerilor, care cuprinde loţiune contra acneei, loţiune capilară, deodorant corporal şi pentru picioare, şampon pentru spălarea părului. Dintre produsele originale a atras atenţia gama de tratament BELLATRIX cu ingredienţi activi extraşi din plante cardiotonice.

Noutăţi a prezentat de asemenea şi Întreprinderea „FARMEC" — Cluj-Napoca: caseta MAGNOLIA cu produse realizate pe bază de extracte vegetale, care conţine emulsie hidratantă, emulsie nutritivă, loţiune demachiantă şi mască emolientă, toate acestea în trei variante: pentru ten gras, normal şi uscat, uleiul antirid BIO-TON pe bază de uleiuri naturale, vitamine şi substanţe penetrante cu efecte revitalizante ale ţesuturilor, crema-suport pentru pudra FARMEC, lacul fixativ pentru păr FEMINA II, într-o prezentare superioară, trei noi deodorante — CRISTAL, PERLA, ZEFIR etc.

Întreprinderea „NIVEA" — Braşov a fost prezentă cu gama GAZEL — deodorant, lac tonic pentru păr şi cremă pentru îngrijirea mîinilor—destinată cosmeticii femeilor, paste de dinţi transparente ca GELODENT — fabricată în trei nuanţe, paste OPTIMA şi BI-FLOR cu efecte anticarie, ACTIVA — cremă de dinţi dezodorizantă cu clorofilă. Anul acesta vor apărea pasta de dinţi PELL-AMAR pe baza extractului de nămol sapropelic, prima pastă de dinţi medicinală autorizată, precum şi pasta ARENA, cu o deosebită aromatizare şi putere de spumare.

Vizitatorilor li s-a oferit o bogată gamă coloristică. Dintre coloranţi s-a remarcat gama GALLUS, binecunoscută prin faptul că vopseşte în aproape 60 de nuanţe diferite ţesături din fibre naturale şi sintetice.

Printre lacurile şi vopselele ce vor intra în curînd în circuit comercial amintim: SUPERLINOXIN — vopsele pe bază de răşini alchidice care se aplică pe suprafeţe de lemn sau metalice, VINAROMIN — seria 8212, vopsele destinate finisării interioare a clădirilor din beton greu şi zidărie, de culoare albă şi diferite nuanţe pastel, SUPERPALUX — lac cu luciu şi semimat pentru parchet, email argintiu E 815—1 pe bază de răşini sintetice, cu calităţi superioare în vopsirea suprafeţelor metalice din interior şi exterior, FERUGINOL — soluţie pentru îndepărtarea ruginii, pentru reparaţii pe metal.

În standurile chimiei au fost etalate variate produse chimice de uz casnic pentru curăţenie, dezinfecţie, dezinsecţie. Dintre săpunuri s-au remarcat sorturile fine şi extrafine de săpunuri DO-RE-MI, VRAJA, STELA GRAND LUX, FARMEC LUX, PELL-AMAR (care conţine extract de nămol sapropelic natural şi este destinat protejării epidermei sensibile), EGRETA, MODERN, AS, VALURILE DUNĂRII.

Alături de DERO, DEVAL, PERLAN, ASTRAL, au fost prezentate noi sortimente de detergenţi: TIMOLAN — care reduce încărcarea electrică şi conferă tuşeu plăcut ţesăturilor şi tricotajelor din fire sintetice, TIMEX — produs cu spumare reglată pentru ţesături din bumbac, in, cînepă şi amestec de bumbac cu poliester, OXATIM — pentru spălarea la maşină a rufelor, cărora le conferă o albire superioară, DEVAL M — detergent universal pentru maşina de spălat, BIO-PRIMA destinat înmuierii şi prespălării ţesăturilor din bumbac, in, cînepă, STELA 90 — pentru spălarea gulerelor şi manşetelor la cămăşi.

Cu rezonanţe noi pentru cămine au apărut o serie de alte produse de uz casnic: gama DI-DA pentru curăţat covoare, tapiţerii, linoleum, faianţă, pentru împrospătarea aerului în bucătărie şi încăperi — lansată de „NIVEA" — Braşov, TRIUMF — pentru curăţarea sobelor de tip aragaz, MOBILUCIU — pentru lustruit mobila, FARMEC — (cu miros de mandarine) şi LILIAC — odorizante şi dezodorizante pentru încăperi, PERINIŢA — pentru curăţat covoare, insecticidul spray DELTA — împotriva ţînţarilor, un nou sortiment pe bază de extract de plante pentru combaterea insectelor zburătoare ş.a. realizate la „FARMEC" — Cluj-Napoca.

Automobiliştii au reţinut o serie de noutăţi: spray-uri destinate prevenirii îngheţării şi dezgheţării parbrizelor, prevenirii aburirii geamurilor şi parbrizelor, pentru lustruirea caroseriilor, noi deodorante auto, un extinctor special auto etc.

În pavilionul chimiei a fost etalată şi o gamă variată de produse din materiale plastice şi cauciuc sintetic. Printre noutăţi s-au înscris: modele noi de pungi din polietilenă, folii din PVC contractibile pentru ambalarea alimentelor, folii din polietilenă de înaltă densitate înlocuitoare de hîrtie, furtunuri din PVC contractibile care se mulează pe profile metalice etc. Interesant a fost şi standul de anvelope unde a fost prezentată anvelopa de

(Urmare în pag. 458)

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte conjuncturale în fabricarea etanolului sintetic

Odată cu dezvoltarea industriei petrochimice și cu crearea unor mari capacități de producere a etilenei, a apărut și posibilitatea obținerii alcoolului etilic prin sinteză, în condiții mai avantajoase decît prin fermentație. Fluctuația prețurilor materiilor prime agricole folosite la fabricarea etanolului prin fermentație, pe de o parte, și creșterea continuă a prețului țițeiului și, implicit, al etilenei, pe de altă parte, au dus la situația ca etanolul obținut prin fermentație să devină pe piața țărilor vest-europene competitiv, cu etanolul sintetic, iar în perspectivă prețul alcoolului etilic prin fermentație riscă să nu îl depășească pe cel de sinteză.

Pe piața engleză, pornind de la premisa existenței unei instalații de alcool de fermentație de 20 000 t/an și a unei instalații de alcool sintetic de 100 000 t/an, costul orientativ al unei tone este următorul (lire/t).

	etanol sintetic	etanol de fermentație
— cheltuieli de întreținere și amortizări, £	45	45
— materii prime	2/3 din prețul etilenei	5 ori prețul melasei
— alte materiale, £	20	35
Cost total	65+2/3 etilenă	80+5 ori melasa

Dacă prețul curent al etilenei este de 130 £/t, prețul etanolului sintetic ajunge la 150 £/t. Pentru ca etanolul de fermentație să ajungă la același preț, prețul melasei trebuie să fie de pînă la 15 £/t. În țările industrializate în care melasa este folosită la furajare intensivă, este greu să se găsească în mod continuu la acest preț. În țările cu profil agricol, unde melasa se poate obține la prețuri mai mici, ea poate fi folosită la fabricarea alcoolului etilic la prețuri care să acopere și transportul lui în țările mari consumatoare. În Anglia există părerea că nu este oportună construirea unor noi capacități de producție de etanol sintetic, etilena fiind mai rațional valorificată prin alte produse, creșterea consumului de etanol industrial urmînd a fi acoperită cu alcoolul de fermentație, care folosește materii prime care se regenerează anual.

Dinamica investițiilor în industria chimică din S.U.A.

Pe baza unei anchete efectuate de Compania Mac Graw Hill în toamna anului 1975, a reieșit că volumul investițiilor din industria chimică din S.U.A. va spori în anul 1976 cu aproximativ 23%, față de anul 1975, în timp ce, pe ansamblul economiei Statelor Unite, sporul de investiții pe anul 1976 va fi de numai 8,8%.

Subramurile care ating indicele de creștere a investițiilor de 23% în medie sînt: industria chimică de bază, industria de medicamente, de detergenți, de lacuri și vopsele, de îngrășăminte și de produse cosmetice.

În industria petrochimică, indicele de creștere a investițiilor pe anul 1976 este de 3%, iar în industria de prelucrare a țițeiului — de 32,8%.

În industria hîrtiei și celulozei, indicele de creștere a investițiilor pe anul 1976 este estimat la 10,1%, iar în industria de prelucrare a cauciucului și materialelor plastice — de 8,2%.

În industria sticlei, indicele de creștere a investițiilor este de 9,6%, iar în industria metalelor neferoase — de 8,9%.

Pentru a avea elemente suplimentare de comparație, se menționează că, pe baza acelorași informații, indicele de creștere a investițiilor în industria alimentară, în anul 1976, se prevede a fi de 13,2%, cel al industriei textile de 23,1%, iar cel al industriei miniere și al prestărilor de servicii, de 9,1%.

Volumul producției industriei chimice nord-americane se prevede a crește de la 85,1 miliarde dolari, în anul 1975, la 96,2 miliarde dolari, în 1976, ceea ce reprezintă un spor de 13%. Ținînd seamă de indicele de inflație estimat pentru perioada 1975—1976 de 6%, sporul efectiv al producției este de fapt de 7%.

Reducerea volumului anual de investiții în sectorul rafinăriilor cu 32%, în 1976, în comparație cu anul 1975, se datorește faptului că în S.U.A., în anii 1974 și 1975, au avut loc dezvoltări mari ale capacității de producție și modernizări ale instalațiilor de prelucrare, care au necesitat investiții foarte mari.

tehnico-științifice

Noutăți în fabricarea proteinelor prin biosinteză

Instalația de fabricare a proteinelor prin biosinteză de la Laverra — Franța, aparținînd societății British Petroleum, a fost recent oprită în vederea îmbunătățirii tehnologiei de fabricație.

În Italia, grupul ANIC, în colaborare cu British Petroleum, a început încă de anul trecut construcția unei instalații de obținere a proteinelor din *n*-parafine, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. În urma deciziei Ministerului Sănătății din Italia de a retrage autorizația de producție a fost luat în discuție întregul proiect al instalației, ceea ce a determinat societatea ANIC, să comunice, că realizarea acestei instalații, care trebuia dată în funcțiune pînă la sfîrșitul anului 1976, se va mai amîna cu 5—6 luni. În această situație, instalația societății Liquichimica cu o capacitate de producție similară, urmează să intre în funcțiune înaintea celei aparținînd societății ANIC.

Compania British Petroleum duce de asemenea tratative cu guvernele Venezuelei și Arabiei Saudite pentru construirea unor instalații de obținere a proteinelor din *n*—parafine.

În cazul Venezuelei, capitalul necesar realizării unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 t/an petroproteine va fi asigurat în proporție de 60% de către guvern, 20% de către alte companii particulare și 20% de către compania British Petroleum. O parte din producția care se va realiza va fi utilizată intern, la hrana vitelor, și altă parte va fi exportată. O hotărîre definitivă în legătură cu realizarea acestei instalații se va lua în primul semestru al anului 1976.

În Arabia Saudită se poartă de asemenea discuții pentru realizarea unei instalații similare. În prezent, se efectuează studiile de marketing și fezabilitate. Capitalul necesar realizării acestei investiții este apreciat între 100 și 150 mil. dolari, care se propune a fi suportați în proporție de 50% de către Compania British Petroleum și 50% de către Societatea de stat Petromin, care se ocupă cu prelucrarea țițeiului în Arabia Saudită.

Unele restricții privind utilizarea ambalajelor din policlorură de vinil la alimente

În cazul ambalajelor din policlorură de vinil plastifiată, în afara toxicității polimerului propriu-zis, apare posibilă o toxicitate datorată plastifiantului, care, în timp, manifestă tendința de a migra din produs și de a se încorpora în alimentul cu care este pus în contact. Plastifianții folosiți sînt ftalați ai oxoalcoolilor, care, sub acțiuni enzimatice ce pot apărea în contact cu alimentele, pot duce la hidroliza esterilor, cu eliberarea acidului ftalic. Cu ani în urmă, s-a descoperit că Conterganul (Thalidomida) are un efect teratogen, ce a fost pus pe seama acidului ftalic, fapt neverificat, însă, în ceea ce privește plastifianții puși în contact cu alimentele.
Cercetătorii maghiari au descoperit, că plastifianții folosiți la fabricarea articolelor din PVC constituie un mediu de cultură propice pentru o serie de bacterii dăunătoare omului, printre care și Pseudomonas.
De asemenea, Administrația pentru alimente și medicamente din S.U.A. (F.D.A.) a propus la începutul lunii septembrie 1975 interzicerea folosirii policlorurii de vinil dure pentru butelii, flacoane, cutii și alte forme de ambalaje ce vin în contact cu alimentele, întrucît se presupune existența unui proces de migrare a monomerului în alimente. Se menționează însă că prin propunerea făcută nu se urmărește o interzicere totală a contactului dintre policlorura de vinil și alimente, ci o limitare a pericolului pe care îl prezintă monomerul. În acest sens, FDA consideră că se pot folosi ambalaje din PVC dur la alimente, cu condiția ca conținutul de monomer din alimente să nu depășească 10 părți la miliard, respectiv jumătate din doza maximă admisă.

Contribuția chimiei la combaterea cancerului

Printre cauzele mortalității oamenilor, cancerul ocupă locul al doilea în țările dezvoltate, primul loc fiind ocupat de maladiile cardiovasculare. În S.U.A., în anul 1975, s-au identificat peste 665 000 bolnavi de cancer și peste 380 000 morți datorită cancerului.
Într-o lucrare efectuată în anul 1973, de către Institutul național de cancer al Departamentului sănătății din S.U.A., se afirmă că dacă nu se găsesc mijloace de combatere corespunzătoare, un om din patru va muri de cancer. Pentru combaterea acestui flagel, în lumea întreagă se duce o campanie pe multiple planuri. În rîndurile care urmează se rezumă contribuția chimiei la această acțiune.
Sub denumirea de cancer se înțelege o grupă de maladii care se prezintă sub aproximativ 100 de forme diferite și care sînt studiate separat, pentru găsirea unui tratament terapeutic optim. În prezent există patru căi principale pentru tratarea cancerului: intervenția chirurgicală, radioterapia, chimioterapia și imunoterapia.
Anual, pentru cercetările destinate combaterii cancerului pe plan mondial se cheltuiesc peste un miliard de dolari. Cauzele care provoacă maladia canceroasă nu sînt pe deplin elucidate. Cu toate acestea, se recunoaște că o serie de produse chimice, precum și radiațiile pot provoca cancerul. Chiar și unele produse chimice inerte, cum sînt aurul, azbestul, materialele plastice, pot provoca cancer după o iritare prelungită a țesuturilor. Testele de depistare a activității cancerigene a produselor chimice se fac pe animale de laborator, durata unui test fiind de 19 luni, iar costul de ordinul miilor de dolari pentru fiecare substanță.
Se încearcă metode mai rapide și mai ieftine *in vitro*, fără să se poată afirma că cele puse la punct pînă în prezent permit să se renunțe la costisitoarele metode *in ivo*. Cercetările de pînă acum au dus la recunoașterea faptului că următoarele grupe de produse sînt cancerigene sau precursoare: hidrocarburile aromatice polinucleare, aminele și coloranții azoici, agenții de alchilare biologici, unele antibiotice. Primele hidrocarburi polinucleare aromatice cu efect cancerigen au fost descoperite în jurul anilor 1930, cu prilejul cercetărilor efectuate pentru găsirea cauzelor care au generat cancer de piele la lucrătorii de la cocserii care vin în contact cu gudroanele.
O serie de compuși capabili să alchileze proteinele și acizii nucleici au activitate cancerigenă. Din această categorie fac parte dioxanul, derivații halogenați cu iodură de metil sau clorura de benzil, clorura de vinil etc.
Aminele aromatice și azoderivații s-au dovedit de asemenea toxici, provocînd cancer la vezica biliară. Pe lista produselor foarte toxice stabilite de Departamentul muncii din S.U.A. figurează: 2-acetilaminofluoren, 4-aminobifenil, benzidina și sărurile de benzidină, 3,3′-diclorbenzidina și sărurile ei, 4-dimetilaminoazobenzen, α și ß-naftilamina, 4-nitrobifenil, *n*-nitrozodimetilamina, propiolactona, bis-clormetileterul, etilenimina.
Majoritatea *n*-nitrozoderivaților aminelor și amidelor sînt de asemenea puternic cancerigene. Există și alte structuri chimice ale căror compuși au proprietăți cancerigene. Astfel, alfatoxina, unii alcaloizi, compuși ai arsenului, beriliului, itriului, seleniului și cadmiului provoacă cancerul la animalele de laborator.
Dar, în compensație, în urma cercetărilor efectuate, s-au găsit și substanțe chimice care au rolul de combatere a unor forme de cancer. Institutul național de cancer din S.U.A. a aprobat circa 45 de medicamente anticanceroase. Din acestea, 10 sînt în fază clinică, iar 30 în fază de testări preclinice. Aceste medicamente pot fi grupate în 4 clase: — agenți de alchilare, antimetaboliți, antibiotice și diverse.
Scopul chimioterapiei este cel de distrugere selectivă a celulelor bolnave. În realitate, însă, sînt diferențe foarte mici între celulele sănătoase și cele bolnave, așa încît majoritatea medicamentelor anticanceroase au rolul de a inhiba diviziunea celulei bolnave, prin accelerarea creșterii celulei sănătoase în așa fel încît aceasta să se dezvolte la fel de repede ca cea bolnavă.
Cei mai mulți agenți de alchilare folosiți ca medicamente anticanceroase, sînt: azotiperita, etileniminele sau alcansulfonații. Aceștia reacționează cu grupele hidroxil, amino, carboxilat, mercapto și imidazol ale proteinelor și ale acizilor nucleici. Cu toate cercetările efectuate în acest domeniu, mecanismul de acțiune a agenților alchilanți nu este clar. Gradul ridicat de reactivitate a agenților de alchilare face ca această grupă să rămînă în continuare un interesant domeniu de cercetare. Pînă în prezent s-au realizat și s-a izolat din natură o gamă largă de produse a căror activitate citotoxică se datorește alchilării. Se apreciază că pornind de la substanțele naturale din această grupă chimiștii vor realiza derivați noi cu activitate terapeutică superioară.
Nitrozourea și derivații acesteia reprezintă o clasă relativ nouă de produse citostatice cu o activitate antitumorală cu un spectru larg. Se apreciază că produse din această grupă vor fi folosite în tratamentul tumorilor cerebrale, datorită proprietăților acestora de a depăși bariera sanguină din creier.
Din grupa antimetaboliților folosiți la proliferarea acizilor nucleici fac parte purinele.
Cercetările în domeniul folosirii antibioticelor ca medicamente anticanceroase s-au desfășurat în multe țări. Un interes deosebit pe plan mondial în acest domeniu îl prezintă Adriamicina, care are cel mai larg spectru de activitate clinică dintre toți compușii cunoscuți în prezent. În afara Adriamicinei realizată de italieni, mai sînt de menționat Variomicina A, realizată în Uniunea Sovietică, și Mitomicina C, realizată în Japonia.
Hormonii figurează printre cele mai vechi medicamente anticanceroase. Hormonii masculini sînt de exemplu utilizați la combaterea cancerului de prostată.
În afara acestora, în grupa ultimă de produse anticanceroase mai figurează și o serie de extracte vegetale, dintre care unele sînt folosite în practica medicală. O activitate citotoxică o dovedesc și o serie de cloraţi metalici și complecși. Unul dintre produsele cu cel mai larg spectru antitumoral este cis-diclordiaminoplatinul, care se află în fază de experimentare clinică. Alți compuși analogi care s-au dovedit mai activi și mai puțin toxici se află în diferite stadii de experimentare *in vivo* sau *in vitro*, ca, de exemplu, complecșii ciclohexilaminei și ai pirimidinei. În R.P. Chineză se studiază activitatea antitumorală a complexului EDTA — stibiu. În S.U.A. se află în fază de experimentare clinică azotatul de galiu. Cercetătorii sovietici studiază

derivați fenolici apți să producă radicali liberi stabili.
Cercetări interesante s-au axat și pe modificările biologice pe care le prezintă existența tumorilor canceroase, pentru a le putea identifica și pe alte căi decît cea a examenului histologic. Astfel, în celulele tumorale s-au identificat peptide hormonale modificate, antigene modificate, o creștere a conținutului de mucoproteine și de mucopolizaharide în plasmă și o scădere a concentrației ionilor de calciu, respectiv o creștere a concentrației în ioni de potasiu.
În prezent, metodele fizico-chimice sînt pe cale de a constitui un instrument important pentru depistarea cancerului și pentru urmărirea evoluției acestuia în timpul administrării de medicamente anticanceroase.

Metodele actuale de tratament constau din aplicarea în paralel a chimioterapeuticelor și a chirurgiei sau a radioterapiei. În acest sens s-au obținut rezultate bune cu sarcolizina. Pentru găsirea unor medicamente active în tratamentul cancerului și lipsite de toxicitate, pe plan mondial se depun eforturi uriașe. Astfel, numai în cadrul Institutului național al cancerului din S.U.A. s-au testat pînă în prezent, respectiv în ultimii 18 ani, aproximativ 450 000 de substanțe, din care 30 000 substanțe numai în ultimul an. În programul de cercetări al acestui institut se prevăd, în colaborare cu alte institute din toată lumea, testarea în continuare a unor produse chimice de sinteză, realizate în mod special în acest scop, produse de biosinteză, extracte de plante din toată lumea, extracte de animale marine și extracte de insecte. Pentru a crea structura unui medicament cu o activitate antitumorală intensă, s-au creat noi strategii de cercetare. Acestea pot fi grupate în prezent în două categorii, și anume:
— cele în care se corelează proprietățile fizico-chimice ale unei familii de substanțe cu activitatea lor biologică;
— cele în care se folosesc metode statice pentru depistarea contribuției substructurilor la activitatea biologică.
Pentru produsele aparținînd primului grup se folosesc pe scară largă metoda Hansch și modelul Free Wilson, în timp ce pentru produsele aparținînd celui de-al doilea grup se folosesc așa-numita metodă de recunoaștere a provenienței, orbitalii moleculari și metodele chimiei cuantice. În aceste domenii chimia își poate aduce o importantă contribuție în combaterea cancerului.

Pentru a se corela activitatea biologică a produselor chimice, în ultimii ani s-a extins rapid folosirea ecuațiilor liniare ale energiei libere. În unele cazuri în care s-au sintetizat medicamente cu o activitate terapeutică superioară și la care relația dintre structura chimică și proprietățile biologice nu oferă suficiente elemente pentru tragerea unor concluzii, folosirea ecuațiilor liniare ale energiei libere sînt folositoare.

Astfel, dacă se aplică metoda Hansch la nitrozouree rezultă că proprietățile optime terapeutice trebuie să aibă loc la o valoare a log P (P = coeficientul de repartiție între octanol și apă) cuprinsă între —1,5 și — 0,5, cînd efectele sterice și electronice sînt neglijabile. Urmînd această concluzie, o grupare de ciclohexil din medicamentul anticanceros ciclohexilcloretilnitrouree (CCNU) a fost înlocuită cu un radical hidrocarbonat pentru a se îmbunătăți solubilitatea în apă a medicamentului. Noul produs este mai activ și mai puțin toxic decît CNNU, fără să se poată stabili cu certitudine dacă această activitate se datorește îmbunătățirii caracterului hidrofilic al noului produs, sau dacă fragmentul de zaharidă a servit efectiv ca un purtător de medicament în celula canceroasă.

Cu toate că ani de-a rîndul s-a crezut că există o relație între structură și activitatea biologică, această metodă ajută în mică măsură la descoperirea unor noi substanțe cu activitate antitumorală. Spre deosebire de aceasta, tehnicile chimiei cuantice constituie un instrument potențial foarte important pentru realizarea unor noi medicamente. Cele 45 de medicamente anticanceroase folosite în prezent aparțin la nu mai puțin de 30 de clase diferite. O analiză a rezultatelor obținute pînă în prezent duce la concluzia că trebuie cercetat un mare număr de structuri moleculare, începînd cu oxigenul și fosforul și terminînd cu compușii heterociclici ai sulfului, nucleotide și altele.

Una dintre căile cele mai frecvent folosite pentru depistarea unor noi substanțe cu activitate antitumorală este cea prin care se urmărește realizarea unor structuri parțial active. Un exemplu îl constituie legătura O—N—O observată în numeroase medicamente antileucemice. Prezența acestui fragment nu înseamnă că noul compus trebuie să aibă neapărat o activitate antileucemică, ci că el poate să aibă o astfel de activitate. Se presupune că un asemenea fragment reacționează *in vivo* cu un receptor biologic existent în geneza leucemiei.
O altă cale spre care s-a canalizat un număr mare de cercetători a pornit de la constatarea că o serie de medicamente formează complecși cu DNA, activitatea antitumorală bazîndu-se pe intercalarea structurilor aromatice plane între perechile lanțurilor de DNA. Majoritatea medicamentelor cu efect antitumoral din această grupă sînt chinonele policiclice sau compușii heterociclici ai azotului, cu mai multe grupe hidroxilice sau metoxilice.

De asemenea, s-a constatat că distanțele dintre două poziții potențiale de alchilare la un număr destul de mare de medicamente citostatice (gamalactone, epoxizi, azot-iperite etc.) sînt de 6,8—7,2Å, în timp ce distanța pe verticală între două perechi ale lanțului DNA este de 6,8 Å, așa încît s-a emis ipoteza că viitoarele medicamente anticanceroase trebuie să aibă o structură plenară care să poată fi intercalată între lanțurile de DNA. Din datele prezentate se poate trage concluzia că chimia poate aduce o contribuție majoră în elucidarea mecanismelor de acțiune a medicamentelor anticanceroase. Odată lămurit acest mecanism, se vor putea sintetiza noi substanțe, care apoi vor fi experimentate într-un ritm mult mai rapid decît cel actual. Specialiștii din domeniul citostaticelor apreciază că varianta de lucru cu substanțe de sinteză este cea mai operativă în găsirea unui medicament anticanceros eficace, întrucît cealaltă variantă de lucru, și anume extracția de substanțe active de origină vegetală sau animală, prezintă dezavantajul că în condiții uzuale cantitatea de substanță activă ce se poate izola este prea mică pentru o experimentare clinică. Prin folosirea produselor de sinteză, dacă se descoperă unul cu o activitate terapeutică superioară, se poate trece imediat la derivați ce pot avea șansa să prezinte activități biologice și mai mari.
Un alt avantaj principal al produselor de sinteză constă în faptul că ele pot fi realizate și în variante cu izotopi radioactivi, urmărindu-se astfel și radiologic fazele metabolice prin care trec noile medicamente în organism și poziția acestora în țesuturi. De aceea, oamenii de știință apreciază că chimia va deține un rol important în realizarea de medicamente anticanceroase.
Un alt domeniu în care chimia va aduce o contribuție importantă este cel al elaborării unor metode de detectare a existenței unor celule canceroase în organism, prin modificarea structurii sau a proporției unor compuși în sînge, urină etc. Și în prezent compoziția și proporția unor steroizi, a unor proteine, lipide și a altor constituenți biologici pot indica, în unele cazuri, existența celulelor canceroase.

Procedeul Fisons de granulare a ureei

Dezvoltarea fabricării ureii în instalații de capacități mari s-a datorat punerii la punct a unor procedee tehnologice deosebit de eficiente. În prezent, capacitatea de producție existentă este de 35 mil. t, din care o cantitate importantă, circa. 80%, este utilizată ca îngrășămînt în agricultură.
Din cauza hidroscopicității mari a ureei se întîmpină greutăți la uscarea ei și nu poate fi granulată după metodele convenționale. Obținerea granulelor de uree se realizează prin perlare, respectiv prin răcirea picăturilor de uree topită, practic anhidră. În aceste condiții se obține un produs finit cu un spectru granulometric relativ restrîns, care satisface condițiile cerute de utilizările ei ca îngrășămînt.
Ureea perlată poate fi utilizată în agricultură sub trei forme, și anume:
— prin aplicare directă;
— prin încorporare în „amestecul în grămadă", alături de alți componenți, cum ar fi: fosfatul diamoniacal granulat și clorura de potasiu, de asemenea, granulată;
— prin granulare cu alți componenți, ca fosfatul monoamoniacal și clorura

de potasiu, cu obținerea unui îngrășămînt complex granulat și omogen.
Dintre acestea, ultima cale este aplicată cel mai mult. Cea de-a doua, și anume „amestecul în grămadă", nu se poate realiza ușor din cauza unui inconvenient principal pe care îl prezintă ureea, și anume granulele sale sînt mult mai mici decît cele de fosfat diamoniacal. Din acest motiv, în timpul depozitării aceasta segregă, îngrășămîntul complex nemaifiind omogen.
Divizia de îngrășăminte a societății Fisons a studiat și pus la punct un procedeu nou de granulare, care permite obținerea unui produs cu un spectru granulometric mai mare și cu o rezistență mecanică substanțial mai ridicată (de circa 4 ori mai mare).
Acesta a fost studiat într-o instalație-pilot existentă în funcțiune, cu o capacitate de 5 t/zi. Se afirmă că se pot realiza fabrici care să producă pe o singură linie de fabricație 1 000 t/zi.
Procedeul pornește tot de la o topitură de uree, cu un conținut de cel puțin 99,7%, care este pulverizată într-un granulator tambur rotativ, pe un pat de material fin reciclat.
De la granulare, produsul trece direct la răcire, care se poate realiza fie în tambur, fie în strat fluidizat. Nu este necesară uscarea produsului finit. După sortare, acesta se condiționează, iar materialul fin se recirculă.
Procedeul asigură cantitatea de noxe impusă de standardele în vigoare, atît în Anglia, cît și în S.U.A.
Pentru granularea unei tone de uree, pornind de la o topitură cu 99,7%, se consumă următoarele materiale și utilități:

— agent de pudrare, 1 kg
— energie electrică, 30 kWh
— a p ă, în cazul că este necesară spălarea.
— combustibil, nu

Recuperarea oxizilor de azot

Recent, s-a anunțat că societatea niponă Toa Oil Co. a început construcția unei unități pentru reducerea oxizilor de azot din gazele de combustie, care va avea o capacitate de 100 000 N m³/h. și în care va aplica procedeul pus la punct de Exxon Research Engineering Co. din S.U.A. în cadrul rafinăriei acesteia de la Chita, Aichi. Este pentru prima dată cînd se aplică la scară industrială un procedeu care folosește amoniacul ca agent de reducere.
În acest fel se pot distruge peste 90% din oxizii de azot existenți în gazele de ardere care mai conțin bioxid de sulf, praf și particule fine de cărbune. Datorită condițiilor specifice din această țară, climă, topografie și amplasare a industriei, care tind să agraveze efectele locale de poluare, legile existente nu permit prezența oxizilor de azot și a bioxidului de sulf în gaze, al căror conținut trebuie riguros controlat.

Tehnologie îmbunătățită de fabricare a stirenului

Noua tehnologie pusă la punct de societățile americane Monsanto și Lumus și-a demonstrat din nou avantajele odată cu intrarea în funcțiune a instalației din Mexic aparținînd Societății Petroleos Mexicanos, care produce pe an 150 000 t etilbenzen și stiren monomer, și anume: consum redus de catalizator, energie și utilități, randamente ridicate de alchilare, și faptul că nu este necesar să se utilizeze acidul sulfuric ca inhibitor de polimerizare.
Prima instalație care aplică acest procedeu a intrat în funcțiune în 1974, la Texas City, și are o capacitate anuală de 758 000 t. După 12 luni de funcționare Societatea Monsanto a anunțat că nu a avut probleme de funcționare, iar randamentele realizate au depășit pe cele prevăzute în proiect.
Catalizatorul, pe bază de clorură de aluminiu, utilizat la alchilarea și dehidrogenarea etilbenzenului are, o viață de circa doi ani. După epuizare, acesta se folosește la tratarea apei industriale, necesară în proces, eliminîndu-se în acest fel problema deșeurilor. Se afirmă că etilena poate fi convertită, practic total, dacă se utilizează o materie primă de puritate mare și că randamentele sînt ridicate dacă concentrația în etilenă este mai mică de 50%.
După alchilare, soluția spălată de etilbenzen este dozată într-o serie de trei coloane de distilare, care separă respectiv etilbenzenul, benzenul și polietilbenzenul. După dehidrogenare și o altă serie de distilări fracționate, se obține stirenul de puritate mare.

În tabelul 1 se prezintă date privind procedeul îmbunătățit (pentru o unitate de 300 000 t/an).

Tabelul 1

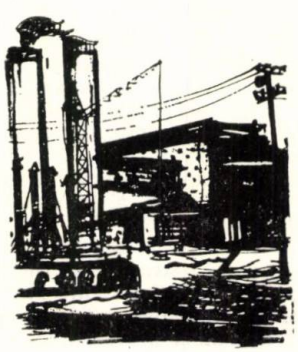
Materii prime kg/kg monomer	Procedeul vechi	Procedeul îmbunătățit
Etilbenzen	0,31	0,307
Benzen	0,84	0,82
Abur kg/kg monomer:		
de 14,1 kg/cm²	2,40	2,40
de 5,27 kg/cm²	1,35	1,35
Apă de răcire:		
kg/kg monomer	98	85
Electricitate		
kWh/kg monomer	0,084	0,065
Combustibil		
kcal/kg monomer		1,520

Un nou antidetonant

Societatea Hüls a pus la punct un nou procedeu de fabricare a unui aditiv cu proprietăți antidetonante, și anume metil-*terț*-butileterul (M T B).
Noul aditiv, un produs secundar de la rafinarea petrolului, se adaugă în benzină într-o cantitate de pînă la 10%, fără a încălca legile în vigoare, începînd din acest an, în Republica Federală Germania. În acest fel se îmbunătățesc substanțial performanțele motoarelor cu ardere internă, fără a prezenta vreun pericol. Se afirmă că societatea amintită va produce în acest an 40 000 t metil-*terț*-butileter, cantitate ce poate fi dublată în 1977, fără însă a se putea acoperi necesarul intern.

Energia electrică din reziduuri

După studii întreprinse privind posibilitatea distrugerii reziduurilor solide din statul Massachussetts, Departamentul privind Mediul Înconjurător a recomandat să se încheie un contract cu Societatea U.O.P. care să construiască și să pună în funcțiune prima uzină electrică din S.U.A. care utilizează reziduurile solide. Instalația va costa 95 mil. dolari și va prelucra anual 930 000 t reziduuri menajere solide, precum și reziduuri industriale nepericuloase, producînd 60 000 kWh. În același timp va recupera anual 60 000 t fier, care va fi reciclat în industria oțelului.



· cooperare - dezvoltare

Sucursala engleză a societății CIBA—GEIGY construiește în Anglia, la Pyewise, o nouă instalație pentru fabricarea produselor fitofarmaceutice, care urmează să intre în funcțiune în 1977. Aceasta este astfel proiectată încît să poată produce o gamă mai mare de substanțe. Producția va începe inițial cu bromofenoxin, substanța activă a erbicidului pentru cereale (Mofix) și cu iodofenfos — substanța activă a insecticidelor (Nuvanol N și Elocril), toate comercializate de firma amintită. Investițiile vor fi de 5 mil. lire.

★

Recent, întreprinderea ungară Nitrokémia Ipartelepek, Fuzfö a perfectat un acord de colaborare cu societatea Stauffer Chemical Europe privind organizarea condiționării în comun a două erbicide lichide și a unui insecticid. Stauffer va livra substanța activă pentru produsele respective, comercializate sub denumirea de Eradican, Sutan și Difonat. Primele două sînt erbicide pentru combaterea buruienilor la porumb, iar ultimul un insecticid împotriva paraziților rădăcinoaselor și cerealelor.

★

Societatea americană Lonza a început extinderea fabricii de sorbitol de la Mapleton — Illinois, astfel că la sfîrșitul anului 1976 va ajunge la o producție de 32 000 t/an. Instalația existentă, intrată în funcțiune în 1962, are o capacitate anuală de 9 000 t. A fost necesar să se mărească producția datorită creșterii cerințelor de soluție de sorbitol U S P 70%. Produsul se utilizează la fabricarea pastei de dinți, a unor produse farmaceutice, precum și în cosmetică. De asemenea, constituie materia primă la fabricarea esterilor, a esterilor etoxilați, a esterilor folosiți la obținerea substanțelor tensioactive, precum și drept catalizatori pentru uretan.

Food and Drug Administration din S.U.A. a înscris sorbitolul pe lista produselor admise ca aditivi în produsele alimentare.

★

În R.P. Bulgaria și U.R.S.S. sînt construite instalații pentru fabricarea butanolului și octanolului, bazate pe tehnologia și ingineria fabricii de la Oswiecim R.P. Polonă.

★

În cadrul complexului de la Goi, corporația niponă CHISSO construiește o nouă fabrică de acetaldehidă, cu o capacitate anuală de 80 000 t. Aceasta va fi gata pînă la sfîrșitul acestui an și va începe să producă în prima lună a anului 1977.

★

Conform unui raport întocmit de societatea Fermantation Developments din Japonia, producția de aminoacizi din această țară urmează să crească pînă în 1980 de la 136 000 la 172 000 t/an. Valoarea producției în 1974 a fost de 400 mil. dolari. În prezent Japonia este cel mai mare producător mondial, asigurînd 50—60% din producția internațională.
În ultimii ani, în Europa și în America de Nord s-au construit șase fabrici de aminoacizi, care lucrează după tehnologie niponă. Dintre aminoacizii produși, o atenție deosebită s-a dat fabricării lizinei folosite în hrana animalelor. Se estimează că din cele 172 000 t produse anual, în 1980, circa 40 000 t vor fi de lizină.

★

La Ventsplis, R.S.S., Letonă — a început construcția unuia dintre cele mai mari porturi pentlu gaze lichide, inclusiv pentru transportul transoceanical amoniacului.
Complexul, care se realizează pe baza unui contract semnat cu societatea Occindental — Petroleum' prevede rezervoare de depozitare, conducte, estacade pentru descărcarea amoniacului din rezervoare, compresoare și pompe pentru vehicularea gazelor. De asemenea, a început construirea primului rezervor, din cele două prevăzute a se realiza, în care se vor depozita 33 000 t amoniac lichid.
Prima etapă va intra în funcțiune în anul 1977.
Combinatul de îngrășăminte se va construi în apropierea portului.

★

În Uniunea Sovietică în cadrul combinatului de superfosfat de la Djambul, a început construcția celei de-a doua linii de fabricare a fosfaților furajeri.Instalația va avea o capacitate de producție de 120 000 t fizice/an.

★

Mitsui — Texaco Chemicals și-a mărit capacitatea de producție de *n* — parafine, din cadrul, complexului de la Goi — Japonia, de la 56 000 la 80 000 t/an.
Investițiile necesare noii dezvoltări au fost de 1 000 mil. yeni. Odată cu dezvoltarea producției va crește și cantitatea de *n* — parafine exportate, ca urmare a cererii din ce în ce mai mari pe piața mondială de aceste produse, folosite la fabricarea plastifianților, a alcoolilor superiori, precum și a parafinelor clorurate.

★

În Anglia, la Nelson — Lancashire, a început pentru prima dată producția la scară industrială a materialelor plastice biodegradabile. Fabrica are o capacitate anuală de circa 2 000 t/an polietilenă de densitate mică, sub formă de folie pentru fabricarea a 100 mil. saci/an, la care, pînă la sfîrșitul acestui an, se va mai adăuga o capacitate de 75 mil. saci.

Pentru obținerea „bioplasticului", Societatea Coloroll, care a pus la punct tehnologia de fabricație, utilizează un amestec de polimer și amidon, acesta din urmă fiind în proporție de 10—40%, în funcție de polimer, și utilizarea ulterioară a materialului.
Amidonul este un intermediar relativ ieftin și din acest motiv „bioplasticul" prezintă avantaje în comparație cu polimerii rectilinii.

★

În U. R. S. S., la Pervomaisk—R.S.S. Ucraineană, a intrat în funcțiune instalația de clor lichid și de sodă caustică, care lucrează după o nouă tehnologie proprie. Proiectarea, construcția și echipamentul, s-au realizat în întregime în țară.
Ca materie primă se utilizează clorura de sodiu de la salina Yefremov, din apropierea fabricii.

★

În cadrul Combinatului de îngrășăminte de la Shiraz — Iran, de curînd a intrat în funcțiune instalația de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate anuală de 30 000 t și fabrica de îngrășăminte complexe NPK, pe bază de uree, cu o capacitate de 50 000 t/an.
În cadrul programului de dezvoltare se prevede să se mai construiască unități pentru producerea anuală a 396 000 t amoniac, 495 000 t uree și 220 000 t azotat de amoniu.

★

În R.P. Polonă au început lucrările la noua fabrică de melamină care se realizează pe platforma de îngrășăminte cu azot de la Pulawy. Instalația cu o capacitate anuală de 32 000 t este proiectată de societatea austriacă Chemie Linz și va fi montată și pusă în funcțiune de Voest Engineering.
Intrarea în producție va avea loc în 1977.

Materia primă, ureea, se produce în același combinat, la o capacitate de 826 000 t/an. Amoniacul rezultat ca produs secundar va fi utilizat într-una din secțiile existente.

★

În Uniunea Sovietică au început lucrările de construcție — montaj pentru realizarea complexului de la Cherepovets, care va produce în prima etapă 857 000 t/an îngrășăminte complexe, Nitroamofoska. Acest tip se va fabrica pentru prima dată în țară. Intrarea în funcțiune este planificată pentru anul 1977. Producția este prevăzută să se dubleze într-un timp relativ scurt, prin construirea unei linii de fabricație identice.

★

Guvernul Republicii Democrate Vietnam duce tratative cu societatea niponă Hitachi Shipbuilding and Engineering pentru construirea unui combinat de îngrășăminte complexe. Astfel, se are în vedere realizarea unei instalații de fosfați de amoniu, care va prelucra acidul fosforic produs pe aceeași platformă la o capacitate zilnică de 330 t P_2O_5.

Ca materie primă se va utiliza roca fosfatică din zona Lao Kay. Acidul sulfuric necesar se va produce în cadrul combinatului, utilizînd sulf din import. Capacitatea instalației va fi de 830 t/zi H_2SO_4. De asemenea, se va importa și amoniacul.
Pentru realizarea acestui complex, care urmează să intre în funcțiune la sfîrșitul anului 1979, Banca Nipona de Export-Import va acorda un credit de 50 mil. dolari.

★

În Republica Democrată Germană a început construcția primei instalații de uree din cele trei planificate. Aceasta este amplasată în cadrul Combinatului de la Piesteritz și va produce uree care se va utiliza ca îngrășămînt, precum și în industria de materiale plastice. Instalația are o capacitate de 345 000 t/an și se va realiza cu ajutorul tehnic al firmei D.S.M. În curînd urmează să înceapă realizarea și a celorlalte două unități, identice cu prima. Amoniacul necesar se va produce în cadrul aceluiași combinat, într-o instalație de 450 000 t/an, a cărei construcție a început în septembrie 1975. Aceasta este proiectată de M.W. Kellogg Co. și se montează de Toyo Engineering Corp.

★

Proiectanții de la Georgia-Pacific au întocmit un studiu de fezabilitate privind realizarea unei instalații de amoniac cu o capacitate de 550 t/zi, utilizînd ca materie primă hidrogenul de la fabrica de metanol și cea de clor de la Plaquemine. Construcția fabricii urmează să înceapă imediat.

★

În R.S.F. Iugoslavia la sfîrșitul anului trecut, la Prahovo a început construirea celei de-a treia etape de dezvoltare a Combinatului chimic: construirea unei instalații de acid sulfuric, cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, a unei instalații de acid azotic, cu o capacitate de producție de 180 000 t/an, a unei instalații de fosfat de amoniu, cu o capacitate de producție de 130 000 t/an, a instalației de tripolifosfat de sodiu de 50 000 t/an și a instalației de fluorură de aluminiu, cu o capacitate de producție de 4 500 t/an. Volumul investițiilor este estimat la 2,2miliarde dinari. La realizarea acestei investiții a participat cu credite și R.P. Ungară, care după punerea în funcțiune a instalațiilor își va recupera creditul acordat prin achiziționarea unei părți din producția realizată.

★

În Iugoslavia se va construi o conductă pentru transportul țițeiului, care va alimenta cu petrol din Kuweit și Libia atît rafinăriile proprii, cît și cele din Cehoslovacia și Ungaria. În acest scop, pe o insulă situată la sud de Rijeka se va construi și un nou port petrolier.Costul acestei conducte, inclusiv al portului, care vor dispune de o capacitate de preluare și de transport de 16 mil. t țiței/an, este estimat la 400 mil. dolari/an. Din această sumă, Banca Internațională de Reconstrucții și Dezvoltare va suporta 49 mil. dolari, Kuweitul 125 mil. dolari, Libia 70 mil. dolari, Ungaria 25 mil. dolari, Cehoslovacia 25 mil dolari, Întreprinderea federală iugoslavă de petrol 59 mil. dolari, Banca iugoslavă 25,5 mil. dolari și Societatea iugoslavă de construcții și exploatarea conductei Naftovod 26,5 mil. dolari. Întreaga lucrare se va realiza în patru ani.

* * *

CRONICĂ

(continuare din pagina 452)

construcție radială cu breker din cord metalic și carcasă din cord viscoză, destinată diferitelor mărci de autoturisme, printre care și DACIA 1300. Armătura metalică sporește durabilitatea anvelopei cu circa 30% față de cea radială obișnuită, crește gradul de siguranță a autovehiculului.
Dezvoltată în întreprinderi moderne la București, Pitești și Brașov, producția de articole tehnice din cauciuc a ocupat mai multe standuri, unde au fost etalate numeroase produse, ca tuburi, furtunuri, covoare, piese pentru frigidere, mașini de spălat rufe etc. Printre noutăți au fost remarcate îndeosebi unele piese, ca garnituri, bucșe pentru axul de direcție, suspensii elastice, burdufe de protecție pentru autoturismul DACIA 1300. Tot pentru automobilul românesc urmează să intre în fabricație, în acest an, semeringuri și flexiblocuri, repere pentru frînă, precum și curele trapezoidale, eliminîndu-se importul și în acest domeniu. Dintre multiplele acțiuni desfășurate în cadrul tîrgului remarcăm tranzacțiile încheiate de întreprinderile specializate de comerț exterior. CHIMIMPORT-EXPORT a semnat contracte pentru livrarea, în Austria, Danemarca, Elveția, R. F. Germania, Iugoslavia, Olanda, Polonia și Uniunea Sovietică, de diverse produse chimice și medicamente, iar DANUBIANA a contractat livrarea de polietilenă saci, policlorură de vinil în granule și plăci, anvelope, unor firme din Anglia, Elveția, Italia, R. D. Germană și Uniunea Sovietică.
Prezența la TIBCO'76 a unei game bogate de produse chimice de consum cu caracteristici superioare, menită să satisfacă cerințele tot mai exigente ale consumatorilor, tranzacțiile încheiate sînt garanții ale dezvoltării acestui sector în cincinalul revoluției tehnico-științifice, cînd chimia este chemată să contribuie din plin la ridicarea nivelului de trai, la creșterea bunăstării poporului nostru.

M. PORTĂRESCU

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică se construiește o conductă în lungime de 2 400 km, care va transporta anual o cantitate de 2,5 mil. t amoniac din orașul Togliatti pînă în portul Odesa. Realizarea acestei conducte se face în colaborare cu concernul occidental Petroleum Corporation și cu firma franceză Entrepose. Guvernul francez a acordat credite în valoare de un miliard de franci, din care 395 mil. franci reprezintă valoarea efectivă a celor 180 000 t conducte de oțel.

★

În apropiere de Taşkent, se prevede construirea unei instalații de caprolactamă cu o capacitate de producție de 80 000 t/an, care se va realiza în colaborare cu grupul italian SNIA—VISCOZA, a cărui furnitură este estimată la valoarea de 130 miliarde lire italiene.

★

La Valkhov, a fost dată în funcțiune o instalație de superfosfat dublu cu o capacitate de producție de 800000 t/an, iar la Cherepovețc, o instalație de etilbenzen, care folosește ca sursă de benzen benzenul de cocserie realizat pe aceeași platformă.

★

În Siberia se construiește o instalație de polipropilenă cu o capacitate de producție de 100 000 t, în colaborare cu întreprinderea italiană Tecnimont. Noua instalație, care utilizează procedeul Montedison, va livra granule de polipropilenă pentru fibre, filme și articole de injecție.

★

La Omsk și la Ufa, se construiesc mari instalații pentru producerea de materii prime și produse intermediare necesare fabricării fibrelor sintetice. Printre acestea se enumeră instalații pentru fabricarea paraxilenului, cu o capacitate de producție totală de 330 000 t/an, instalații cu capacități similare pentru fabricarea ortoxilenului și instalații cu capacități totale de 230 000 t/an pentru fabricarea benzenului. De asemenea, pe cele două platforme se vor construi instalații pentru fabricarea dimetiltereftalatului, cu o capacitate totală de 450 000 t/an, și instalații cu capacități similare pentru obținerea filmelor poliesterice.

R.P. Polonă

La Combinatul de azot de la Kedzierzyn se construiește o nouă instalație de formaldehidă, a cărei producție va asigura creșterea producției de cleiuri pe bază de uree de la 45 000 la 70 000 t/an.

★

Între guvernul polonez și cel englez s-a încheiat un acord de cooperare pe o durată de zece ani privind dezvoltarea tehnico-științifică și economică. În cadrul acestui acord se prevede construirea unui combinat chimic. De asemenea se prevăd cooperări în producția de motoare Diesel, în producția de utilaje și aparate pentru prelucrarea automată a datelor, în realizarea unor fabrici de zahăr și în modernizarea minelor.

★

În cadrul planului cincinal 1976—1980, în R. P. Polonă se prevede construirea unei noi rafinării, și extinderea instalațiilor de policlorură de vinil. La Bydgoszcz se prevede construirea unei instalații de electroliză a clorurii de sodiu, a unei instalații de fosgen și a unei instalații de toluen diizocianat.
În afară de acestea se prevede realizarea unei instalații de metanol de 300 000 t/an, a unei instalații de cauciuc cloroprenic, precum și extinderea instalațiilor de fabricare a rășinilor poliesterice și epoxidice. De asemenea, se prevede realizarea unei instalații de metionină de 15 000 t/an și a unei instalații de lisină destinată furajării animalelor de 8 000 t/an.
Importante sporuri de producție se prevăd la îngrășămintele complexe și la superfosfatul triplu.

★

În cadrul Complexului chimic de la Tarnow se va construi o instalație pentru fabricarea politetrafluoretilenei, a cărei capacitate de producție inițială este de 500 t/an.

R.P. Bulgaria

Conform prevederilor planului cincinal în perioada 1975—1980 producția industriei chimice bulgare se va dubla, iar pînă în anul 1990 va crește de cinci ori. Pînă în anul 1980 capacitatea de prelucrare a rafinăriilor va spori de la 13 mil. t, în 1975, la 18—20 mil. t. Producția proprie de țiței va spori de la 1 la 4 mil. t restul cantității de țiței necesare urmînd a fi importat din Uniunea Sovietică. Odată cu dezvoltarea capacităților de prelucrare a țițeiului se va diversifica și producția de produse petrochimice.
Astfel, producția de propilenă va spori de la 40 000 la 100 000 t/an, cea de etilenoxid de la 40 000 la 70 000 t/an, cea de cauciuc butadienstirenic de la 15 000 la 50 000 t/an. De asemenea se vor construi o instalație de stiren cu o capacitate de producție de 22 000 t/an, o instalație de polistiren cu o capacitate de producție de 12 000 t/an, precum și noi instalații de fabricare a etilbenzenului, fenolului, polietilenei de medie și de înaltă presiune etc. În prezent, se construiește o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă.
Producția de materiale plastice prevăzută a se realiza în anul 1980 este de 400 000 t/an, din care 150 000 t/an policlorură de vinil, 65 000 t/an polietilenă de înaltă presiune, 20 000 t/an polietilenă de medie presiune, 50 000 t/an polipropilenă, 60 000 t/an poliuretan, 20 000 t/an polistiren și 10 000 t/an rășini melaminice. Pentru realizarea acestor producții, la Burgaz se construiesc, în colaborare cu compania franceză Technip, o instalație de piroliză și o instalație de polietilenă de înaltă presiune, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an. La Combinatul chimic de la Paveljanovo se construiește, în colaborare cu compania KHD-Pritchard, o instalație de policlorură de vinil suspensie, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an.
Fibrele chimice se vor realiza pe patru platforme, și anume: fibrele poliesterice, la Jambol, cele acrilice, la Burgas, cele poliamidice, la Vidin, iar cele celulozice, la Swistov. În anul 1978 va începe producția de fibre polipropilenice într-o instalație cu o capacitate inițială de producție de 20 000 t/an, care se va extinde la 25 000 t/an. Întrucît necesarul intern de fibre polipropilenice nu depășește 15 000 t/an, excedentul va fi destinat exportului. Propilena necesară fabricării polipropilenei va fi livrată de către Combinatul petrochimic de la Burgas. În Bulgaria, producția de fibre chimice pe locuitor trebuie să atingă în anul 1980 16 kg, din care 10 kg vor reprezenta fibrele sintetice. În cadrul industriei chimice bulgare ponderea industriei petrochimice va spori pînă în anul 1980, de la 34 la 40%.

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Termodinamica reacţiilor gaz-solid pentru purificarea bauxitei la temperaturi moderate. Folosind tehnici moderne de calcul cu computer au fost determinate condiţiile pentru îndepărtarea selectivă a fierului din bauxită prin reacţia gaz-solid la temperaturi moderate care pot fi integrate în procesul de obţinere a $AlCl_3$ anhidre.
S-a recurs la diagrame şi la calcule de minimalizare a energiei libere pentru a se găsi calea cea mai bună de îndepărtare a fierului. Sînt analizate sistemele: M—Cl—O, M—S—O. M—S—Cl—O (unde M este Al sau Fe), Fe/Al—S—Cl. Dintre căile indirecte, promiţătoare pare sulfurizarea cu amestecuri SO_2—CO. Altă posibilitate o prezintă clorurarea directă a Fe_2O_3 la $FeCl_2$ sau $FeCl_3$, în condiţii în care Al_2O_3 nu reacţionează.

Milne, D. J. şi Holliday, R. D., Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev. 14, nr. 4, oct. 1975, p. 442—447.

Studii termodinamice asupra echilibrelor la temperaturi înalte. 13. Determinarea potenţiometrică a stabilităţii $CuFeO_2$ utilizînd o celulă galvanică, cu ZrO_2 stabilizat ca electrolit solid. În procesul de prăjire a calcopiritei se formează diferite faze solide ca: Cu_2S, CuO, Fe_3O_4 şi $CuSO_4$. În anumite împrejurări pot lua naştere faze conţinînd Cu şi Fe, ca de exemplu $CuFeO_2$ şi $CuFe_2O_4$. Articolul cuprinde studiul termodinamic al reacţiei de echilibru:

$$3Cu(s) + Fe_3O_4(s) + O_2(g) \rightleftarrows 3CuFeO_2(s)$$

în domeniul de temperatură 970—1300 K.
Presiunile de echilibru al oxigenului obţinute (pO_2/atm) la diferite temperaturi (T/K) pot fi rezumate în ecuaţia:

$$\log pO_2 = -4320/T + 3135 \log T - 100{,}43$$

S-a calculat constanta de formare (K_f) a $CuFeO_2$, găsindu-se următoarea relaţie: $\log K_f\ (CuFeO_2) = 20\,330/T - 10{,}45 \log T + 28{,}30$. Valorile calculate cu metoda aplicată de autori pentru reacţia de echilibru studiată, sînt în concordanţă cu valorile experimentale.

Paulsson, H., Rosen, E. şi Tegman, R., Chemica Scripta, 8, nr. 5, 1975, p. 193—196.

Cinetica reacţiei între metan şi vapori de apă la presiune ridicată. 3. Influenţa difuziunii interne. A fost studiată influenţa difuziunii interne asupra vitezei globale a procesului de reformare a metanului cu vapori de apă. Studiul a fost efectuat pe baza datelor referitoare la influenţa difuziunii interne asupra vitezei de reacţie la presiune joasă, existente în literatura de specialitate, şi a unor date experimentale la presiune ridicată indicate în lucrare.
Se stabileşte o ecuaţie de viteză liniarizată care este aplicată împreună cu o ecuaţie riguroasă de viteză (dedusă anterior). Se trage concluzia că factorul de eficacitate este foarte mic, indicînd o viteză mare de reacţie şi influenţa structurii catalizatorului asupra desfăşurării reacţiei.

Todini, C., Raggio, C. şi Sebastiani, E., Chim. Ind. (Milano), 57, nr. 12, dec. 1975, p. 828—823.

Cinetica descompunerii termice a unor disulfuri de diaril şi de dialchil. Au fost determinate constantele de viteză şi parametrii de activare la descompunerea termică a unor disulfuri de diaril şi dialchil simetrice: disulfuri de difenil şi derivaţii lor *p*-metoxi, *p*-metil şi *p*-clor, precum şi disulfuri de di-*n*-butil şi de di-*terţ*-butil, în tetralină. Constantele de viteză au fost stabilite la 196, 207 şi 217°C şi sînt de ordinul unu.
La disulfuri de diaril *p*-substituite, viteza de descompunere creşte în seria $CH_3O > Cl \simeq CH_3 > H$; disulfura de di-*terţ*-butil se descompune cu o viteză similară disulfurilor de diaril; disulfura de *n*-butil nu se descompune în aceleaşi condiţii. Se presupune un mecanism al reacţiilor de descompunere şi se discută proprietăţile radicalului tiil pe bază de spectre electronice şi de rezonanţă electronică de spin ale radicalilor ariltiil rezultaţi prin fotoliza tiolilor corespunzători în 2-metiltetrahidrofuran la 196°C.

Miyashita, T., Matsuda, M. şi Iino M., Vull. Chem. Soc. Japan, 48, nr. 11, noiemb. 1975, p. 3230—3235.

Cinetica procesului de descompunere termică a cristalohidraţilor oxiclorurii de zirconiu. S-a cercetat viteza procesului de deshidratare a $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ la temperaturile de 55 şi 65°C şi s-a stabilit că deshidratarea maximă, fără degajare de HCl, nu poate depăşi 5 moli H_2O. Creşterea temperaturii pînă la 70°C duce la descompunerea $ZrOCl \cdot 8H_2O$, cu degajare de HCl gazos. În intervalul termic 130—515°C s-a cercetat compoziţia fazei gazoase deasupra $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ şi $ZrOCl_2 \cdot 4{,}75\ H_2O$, determinîndu-se compoziţia procentuală a acesteia şi vitezele de degajare a H_2O şi HCl din produsele solide.

Slikov, A. V., Bicihina, L. S. şi Pogrebnaia, E. S., J. Neorg Him., 20, nr. 12, dec. 1975, p. 3261—3264.

Cinetica şi mecanismul de reducere a ionilor de tiocianato şi izotiocianato-pentaaminocobalt cu europiu. În articol se studiază cinetica reducerii combinaţiilor $[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+}$ şi $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$ de către Eu^{2+} în soluţie acidă, reacţie de ordinul unu. Se ia în discuţie ordinea de reactivitate a combinaţiilor: $[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+} > [Co(NH_3)_5(N_3)]^{2+} > [Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$, explicată ca un mecanism de sfere interioare. Diferenţele în ceea ce priveşte entalpia de activare necesară reducerii complecşilor sînt atribuite diferenţelor valorii entalpici de formare a complexului precursor şi a diferenţelor în uşurinţa de vibrare a legăturii Co—S sau Co—N în complexul precursor.

Adegite, A. şi Kuku, T. A., Chem. Soc. Dalton Transactions, nr. 2., febr. 1976. p. 158—161

Acţiunea catalitică a TiO_2 pentru izomerizarea butenelor. Natura centrelor active la TiO_2 depinde mult de metoda de preparare şi de pretratare a catalizatorului. În lucrare s-a studiat izomerizarea 1-butenei şi *cis*-2-butenei, precum şi coizomerizarea *cis*-2-butenei şi *cis*-2-perdeuterio-butenei (*cis*-2-C_4D_8), la 120°C pe TiO_2 preparat prin calcinarea acidului titanic în aer. S-a stabilit că la izomerizare raportul *cis*-2-butenei/*trans*-2-butenă este de 5—20%, funcţie de timp (pînă la 45 min) şi de presiune 12—112 torr). Trecerea dublei legături şi izomerizarea *cis-trans* se produce printr-o reacţie de transfer de hidrogen intramoleculară, efectul cinetic (k_H/kg) fiind 4—5. Activitatea catalizatorului slăbeşte mult sau dispare la otrăvire cu piridină sau oxid de azot. Selectivitatea este influenţată de oxidul de azot, dar nu de piridină.
Se conclude că izomerizarea se face printr-un mecanism la care intervine un anion de π-alil. Ruperea legăturii C—H are loc în etapa determinantă de viteză a migrării dublei legături. Centrele active ale catalizatorului par a fi centre bazice şi centre de acid Lewis.

Morishige, K., Hattori, H. şi Tanabe, K., Bull Chem. Soc. Japan, 48, nr. 11, noiemb. 1975, p. 3088—3092.

Reducerea catalitică a bioxidului de sulf cu oxid de carbon pe oxizi de cobalt. A fost studiată reducerea bioxidului de sulf cu oxid de carbon, folosind sistemele catalitice: perowskit-$LaCoO_3$, oxidul mixt Cu Co_2O_4 şi amestecul de oxizi CeO_2—Co_3O_4. Sînt indicate proprietăţile fizice ale catalizatorilor. Studiul a fost efectuat în domeniul de temperatură 287—418°C şi cu concentraţii iniţiale: 705—1 375 p.p.m. SO_2 şi 3 000—4 000 p.p.m. CO, adică cu 1—3 ori cantitatea stoichiometrică de CO pentru reducere completă. S-a constatat că la concentraţii de CO de 2,5 ori cantitatea stoichiometrică şi temperaturi peste 380°C, reducerea de SO_2 se face în proporţie de 90% şi chiar mai mult. Se formează însă cantităţi apreciabile de COS, care pot fi micşorate numai dacă se lucrează cu CO în proporţie stoichiome-

trică. Activităţile catalitice cresc în ordinea: $CuCo_2O_4$ < $LaCoO_3$ < CeO_2—Co_3O_4.

Bazes, J. G. I., Caretto, L. S. şi Nobe, K., Ing. Eng. Chem., Prod. Res., Dev., **14**, nr. 4, dec. 1975, p. 264—268.

O metodă de laborator pentru evaluarea eficacităţii catalizatorilor de oxidare pentru controlul eşapamentelor de autovehicule. A fost studiată o metodă de laborator în vederea proiectării unui reactor catalitic pentru reducerea cantităţilor de CO şi HC din gazele de eşapament ale autovehiculelor. Ea permite evaluarea separată a influenţei difuziunii externe, a difuziunii în pori şi a reacţiilor chimice. S-au experimentat trei catalizatori diferiţi, într-un domeniu larg de temperatură şi cu diverse viteze de gaze. Se ajunge la concluzia că: peste un anumit volum de catalizator, difuziunea devine de importanţă neglijabilă pentru toate temperaturile şi vitezele; difuziunea în pori este de asemenea neglijabilă oxidarea CO este de ordinul unu în raport cu concentraţia în CO; la proiectarea reactorului, oxidarea C_3H_8 poate fi considerată de ordinul unu; cu cît suprafaţa închisă de curba de conversie funcţie de temperatură a compuşilor rezistenţei la oxidare (hidrocarburi) este mai mare, cu atît catalizatorul este mai rezistent.

Del Grosso, R., şi Urbani, D., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 12, dec. 1975, p. 813—817.

RADIOCHIMIE

Mecanisme de reacţie. 9. Un studiu comparativ de rezonanţă electronică de spin a efectelor radiaţiilor în săruri taloase şi talice. Lucrarea are ca scop studiul produselor obţinute prin iradierea azotatului şi acetatului de taliu, extinzînd studiul şi asupra percloraţilor şi a sărurilor corespunzătoare de taliu (III). Expunerea sărurilor taloase la radiaţii de energie înaltă conduce de obicei la centri cu Tl(II), împreună cu centri paramagnetici derivaţi din anioni, care arată o interacţiune puternică de transfer de sarcină cu ionii taloşi înconjurători. Se studiază natura radicalilor detectaţi şi modul lor de formare.

Symons, C. R., M., şi Zimmerman, N. D. Chem. Soc. Dalton Transactions, nr. 2., febr. 1976. p. 180—184.

Studiul formelor superioare de oxidare a astatinului în soluţii. A fost stabilită existenţa în soluţii a unor forme superioare de oxidare a astatinului şi s-a realizat sinteza astataţilor şi perastataţilor. Formele superioare de oxidare a At s-au obţinut prin diferite metode, iar identificarea formelor $At(X)^+$, astatat şi perastatat s-a făcut printr-o metodă electroforetică specială. În contradicţie cu datele publicate în literatura de specialitate, perastataţii se pot obţine prin oxidarea soluţiilor sărurilor de astatin cu KIO_4 la $pH = 7$ şi la 100°C.

Kroó, E., Dudova, I. şi Halkin, V. A., Magy Kém. Folyóirat, **82**, nr. 1, ian. 1976, p. 1—10.

INGINERIE CHIMICĂ

Eficacitatea coloanelor de distilare cu vapori neamestecaţi. În coloanele industriale, lichidele curg pe talere cu un anumit grad de amestecare longitudinală, determinînd un gradient de compoziţie pe taler. Vaporii care trec peste talere prezintă la întoarcere un gradient invers de compoziţie datorită contactului cu un lichid de compoziţie diferită. După tipul de curgere a celor două faze se pot stabili diferite relaţii între eficacitatea pe punct şi eficacitatea pe taler. Se cunosc diferite modele matematice, bazate pe studii experimentale şi teoretice. Autorul, folosind un model de amestecare pentru a putea analiza condiţiile de amestecare parţială a lichidului, sugerează pentru vapori neamestecaţi relaţia între eficacitatea pe punct şi eficacitatea pe taler.

Brambilla, A., Ing. Chim. Ital., **11**, nr. 11—12 noiemb.-dec.- 1957, p. 161—164.

Profilele radial şi axial ale densităţii unui strat fluidizat de catalizator în prezenţa şi în absenţa unui cîmp magnetic. Se ştie că în strat fluidizat au loc variaţii sensibile ale densităţii materialului aflat în suspensie în înălţime şi în secţiunea aparatului. Autorii au cercetat influenţa pe care o au unii parametri (viteza gazului, înălţimea stratului fluidizat, diametrul aparatului, cîmpul magnetic exterior) asupra repartiţiei densităţii într-un strat fluidizat de catalizator industrial, pe bază de fier, utilizat pentru sinteza amoniacului. S-a stabilit că în cazul catalizatorului cercetat, care este feromagnetic, aplicarea cîmpului magnetic exterior duce la o importantă uniformizare a densităţii în stratul fluidizat. Structura stratului fluidizat variază în funcţie de diametrul aparatului.

Sumkov, C. H. şi Ivanov, D. G., Him. Ind. (Sofia), **47**, nr. 10, dec. 1975, p. 442—445.

COROZIUNE

Coroziunea sub filme de vopsea. Influenţa electrolitului asupra protecţiei oferite de un polimer nepigmentat. Autorii au studiat acţiunea apei şi a unor soluţii de clorură de sodiu, clorură de calciu şi sulfat de sodiu în concentraţie de 6%, asupra unor plăci de oţel acoperite cu un strat de copolimer de vinil nepigmentat. Încercările au fost făcute comparativ cu o placă neacoperită şi cu plăci pe care stratul de polimer avea grosimi diferite. Din încercările efectuate rezultă că sub stratul de protecţie are loc o oarecare coroziune a oţelului, mai mare în cazul soluţiilor de săruri decît în cazul apei, gradul de coroziune fiind dependent de natura electrolitului. Se pare că grosimea stratului protector nu are prea mare influenţă, afară de cazul apei fără electrolit. Cercetările continuă.

Boxall, J. şi Fraunhofer, J. A., Paint Manufacture, **45**, nr. 10, dec. 1975, p. 8—11.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi proprietăţile de schimb ionic ale $TiH_2(PO_4)_2 \cdot 1/2\ H_2O$. A fost sintetizat hemihidratul de dihidrogen-bis-fosfat de titan printr-un reflux între fosfat de titan amorf şi acid fosforic concentrat. Echilibrul de faze al sistemului TiO_2—P_2O_5—H_2O a fost studiat la temperaturile de reflux al soluţiei-mamă. Faza solidă în echilibru cu soluţia-mamă care conţine 13—64 % P_2O_5, are compoziţia $TiH_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$, pe cînd faza solidă în echilibru cu soluţia-mamă care conţine peste 64% P_2O_5 are compoziţia $TiH_2(PO_4)_2 \cdot 1/2\ H_2O$. Spectrele de raze X ale acestor doi hidraţi sînt diferite ca şi procesul de deshidratare (care a fost urmărit prin analiză termodiferenţială şi analiză termogravimetrică). La 800°C, însă ambii hidraţi trec în pirofosfatul de titan (TiP_2O_7). Spre deosebire de $TiH_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$, care poate adsorbi ioni de sodiu, dar nu ioni cu rază mai mare, $TiH_2(PO_4)_2 \cdot 1/2H_2O$ este un foarte bun schimbător şi de ioni de potasiu şi de cesiu, capacitatea lui de schimb ionic fiind 4,0 mval/g pentru K^+ şi 2,0 mval/g pentru Cs^+, la $pH = 4$ (adică de opt ori mai mari decît în cazul monohidratului, ceea ce arată că hemihidratul poate fi folosit drept un foarte bun schimbător anorganic pentru aceşti ioni.

Kobayashi, E., Bull Chem. Soc Japan, **48**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 3114—3119.

Trioxidul de azot. 13. Hidratarea trioxidului de azot gazos şi reexaminarea disocierii lui. Acidul azotos este un intermediar în multe reacţii în fază gazoasă, care dezvoltă oxizi de azot, fiind de un deosebit interes în chimia atmosferei. Din această cauză este important să se cunoască stabilitatea lui. Autorul studiază hidratarea şi disocierea trioxidului de azot utilizînd o metodă spectrofotometrică perfecţionată. Se ia în considerare influenţa presiunii parţiale a bioxidului de azot prezent şi a apei asupra diferitelor constante de echilibru. De asemenea se ia în discuţie

existența posibilă a unor oxizi de azot adiționali, ca și stabilitatea acidului azotos în fază gazoasă.

Vosper, J. A., J., Chem. Soc., Dalton Transactions, nr. 2, febr. 1976, p. 135—138.

Vapori metalici ca reactivi. În articol se trece în revistă ceea ce se cunoaște pînă în prezent cu privire la reacțiile dintre atomii metalici și diferite substrate de natură organică și se sugerează unele direcții de dezvoltare în viitor. Se atrage în mod deosebit atenția asupra catalizei omogene și a utilizării nămolurilor de metale fine. Tehnica constă în a lăsa să reacționeze la temperatură joasă vaporii metalici produși la temperatură înaltă cu diferite substraturi organice. Metalele studiate au fost: Mg, Ca, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Al, Si. S-au studiat reacțiile olefinelor și ale unor diene (1,3-butadiena, ciclopentadiena, 1,5-ciclooctadiena) cu vapori de W, Mo, Cr, Fe, Pt. Mai departe s-au obținut bis-aren-complecși substituiți de V, Mo, W și chiar de Ti. S-au introdus vapori de metal în legături carbon-halogen, obținînd complecși interesanți de tipul R—M—X și RCO—M—X, mai ales în cazul metalelor tranziționale. Se dă o sumară descriere a aparaturii utilizate și a posibilităților de aplicare a metodei și în alte domenii.

Klabunde, J. K., și Murdock, O. T. Chemtech, 5. nr. 10. oct. 1975, p. 625—628

Caracteristicile procesului de formare a titanaților de magneziu din hidroxizii de magneziu și de titan coprecipitați. În vederea elucidării particularităților procesului de formare a titanaților de magneziu din hidroxizii de titan și magneziu coprecipitați, s-au cercetat transformările termice pe care le suferă precipitatele de compoziții variabile, avînd un raport Mg : Ti = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 2 : 3. S-a stabilit că pînă la temperatura de 500°C, produsele de deshidratare ale sistemului $Mg(OH)_2$—$TiO.nH_2O$ sînt amorfe; la temperaturi mai mari de 500°C se formează, drept fază primară, în funcție de raportul molar dintre componente, $MgTiO_3$ sau $MgTiO_5$.

Popkovici, G. A. și Sviridov, V. V., J. Neorg. Him., 20 dec. 1975, p. 3183—3186.

Hexatantalatul de nichel. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru sinteza hexatantalatului de nichel, cu formula $Ni_4Ta_6O_{19} \cdot 18\ H_2O$. Hexatantalatul de nichel s-a obținut din soluții apoase, pe baza studierii sistemului $Ni(NO_3)_2$—$K_8Ta_6O_{19}$—H_2O, la un raport atomic Ta/Ni = 1,5 și la pH = 7,1—7,8. Noul compus a fost studiat prin metode termogravimetrice și roentgenografice, stabilindu-se că la 450°C are loc deshidratarea totală a acestuia. Hexatantalatul de nichel anhidru are o greutate specifică de 6,1 g/cm³.

Dubinina, M. P., Bazrukov, V. I., Kiseli, N. G., și Salei, V. S., J. Neorg. Him., **20**, nr. 12, dec. 1975, p. 3318—3321.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Caracteristicile electrice ale peliculelor de bioxid de siliciu pirolitic, obținute într-un reactor cu vid. S-au cercetat caracteristicile electrice ale peliculelor de SiO_2, obținute într-un reactor cu vid și supuse apoi unui tratament termic, în oxigen, la temperatură de 800°C. S-a stabilit că peliculele de SiO_2 obținute prin tehnologia propusă de autori, prezintă caracteristici electrice similare cu cele ale peliculelor de SiO_2 obținute în curent de gaz, avînd perspective de aplicare deosebit de favorabile, datorită uniformității grosimii depunerilor epitaxiale.

Gheorghiev, G. I., Djoglev, D. H. și Kolevska, D. G., Him. Ind. (Sofia) **47**, nr. 10, dec. 1975, p. 440—442.

Obținerea titanatului de bariu prin coprecipitarea $BaCO_3 - BaF_2 - TiO(OH)_2$. Se știe că prezența fluorului în cristalele titanatului de bariu duce la creșterea permeabilității dielectrice a $BaTiO_3$. S-a stabilit experimental că folosirea unei șarje compuse din $BaCO_3$—BaF_2—$TiO(OH)_2$, obținute prin coprecipitarea componentelor sistemului arătat, duce la obținerea $BaTiO_3$, care conține fluor. Aceasta se explică prin faptul că în prezența TiO_2, precipitat concomitent cu $BaTiO_3$, fluorurile metalelor alcalino-pămîntoase se hidrolizează la temperaturi mai joase decît atunci cînd sînt în stare pură. Produsele ceramice obținute din $BaTiO_3$ cu fluor, la temperatura de 1250°C, prezintă o permeabilitate electrică ridicată (circa 2700).

Golub, A. M., Voitko, I. I., Sarascenko, V. S. și Rojenko, S. P., Neorg. Materiali, **11**, nr. 12, dec. 1975, p. 2185—2183.

Cinetica procesului de cristalizare continuă a seleniului aliat cu arsen. S-a stabilit că în intervalul temperaturilor cuprinse în domeniul 80—210°C, prezența unor mici cantități de arsen influențează sensibil procesul de cristalizare a seleniului. Astfel, un adaos de 0,1% atomice As încetinește într-o mică măsură formarea seleniului sticlos, favorizînd cristalizarea; adaosul de 1% atomice As încetinește formarea structurii sticloase cu un ordin de mărime, iar un adaos de circa 2,4% atomice As — cu 1,5—2 ordine de mărime. În modul acesta, alierea cu As favorizează procesul de obținere a Se cristalin. Pe baza măsurătorilor conductibilității electrice în funcție de temperatură, au fost determinați parametrii cinetici ai procesului de cristalizare.

Skolnikov, E. V. și Poțelneva, L. N., Neorg. Materiali, **11**, nr. 12, dec. 1975, p. 2120—2124.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obținerea sulfului din gaze reziduale sărace în hidrogen sulfurat. Procedeul LUCAS. Gazele reziduale ce conțin compuși cu sulf, provenite din instalații Claus pot fi purificate pînă sub 200 p.p.m. SO_2 și H_2S după procedeul LUCAS. Procedeul constă din trei etape: arderea termică sau catalitică a gazelor reziduale cu aer și un combustibil auxiliar; trecerea gazelor rezultate peste un filtru de cocs granulat, la 380°C, pentru reducerea de SO_3 și O_2 și îndepărtarea de H_2S; spălare cu o soluție de fosfat alcalin secundar pentru îndepărtarea de SO_2. Urmează recuperarea de SO_2 în formă concentrată prin regenerarea termică a soluției de spălare. Bioxidul de sulf este apoi trecut în sulf în instalația Claus sau prin reducere catalitică.
Sînt indicate posibilitățile de aplicare a procedeului LUCAS și economicitatea lui.

Bratzler, K., Doerges, A. și Schlauer, Y., Erdöl Kohle, **29**, nr. 1, ian. 1976, p. 19—22.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza hexadecanolurii. Se descriu rezultatele experimentale de sinteză a hexadecanolurii, o lactonă C_{16}, care pot conduce la dezvoltarea unei căi industriale pentru obținerea produsului. Sinteza cuprinde ca primă etapă prepararea triperoxidului de ciclohexanonă din ciclohexan (dizolvat în acid acetic) și apă oxigenată 30%, la 20°C, folosind acid clorhidric drept catalizator. În prezența unei hidrocarburi cu rol de cosolvent nemiscibil rezultă însă soluție de triperoxid de ciclohexanonă cu randament mai mare (84% față de 75%) care este apoi termolizată la 200°C. Produsul de termoliză, format din hexadecanolură (20%), ciclopentadecan (25%) și diferite produse secundare, este supus unei distilări fracționate — pentru separarea hexadecanolurii. Se propune un mecanism al reacției.

Harding, M. J. C. și Whalen, D. M., Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, nr. 14, dec. 1975, p. 232—239.

Sinteza și spectrele de absorbție electronică ale dicianoderivaților 4-dietilaminoazobenzenului. Au fost preparați șase dicianoderivați ai 4-dietilaminoazobenzenului, în care grupările ciano-și amino- ocupă cicluri diferite. Majoritatea derivaților au fost preparați prin diazotarea dicianoanilinei corespunzătoare, urmată de cuplare a N,N-dietilanilină. S-au determinat spectrele de absorbție a compușilor rezultați și s-au comparat cu spectrele a trei monocianoderivați.
Derivatul 2', 4' a fost găsit ca fiind cel mai batocrom din seria compușilor dicianici preparați. Articolul cuprinde modul de

preparare, ca şi datele obţinute prin spectrele de absorbţie electronică a compuşilor preparaţi.

Griffiths, J. şi Roozpeikar, B. J. Chem. Soc. Perkin Transactions, I, nr. 1, ian. 1976, p. 42—45.

Obţinerea şi reacţiile izoflavonoximei. A fost realizată sinteza unui nou compus — oxima izoflavonei (3-fenilcromonei). După cum era de aşteptat pe baza configuraţiei ei structurale, izoflavona suferă mai uşor reacţii de carbonilare, decît izomerul ei structural, flavona. S-a stabilit că prin reacţia dintre izoflavonă şi hidroxilamină, la valori *p*H cuprinse între 4 şi 11, se formează oxima izoflavonei; viteza de reacţie creşte cu creşterea valorii *p*H-ului. Inelul pironei din structura izoflavonoximei, asemenea celui din structura izoflavonei, se scindează în mediu puternic alcalin, cu formare de 3-(2-hidroxifenil)-4-fenilizooxazol.

Szabo, V. şi Jeno, B., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 1, ian, 1976, p. 36—39.

Sinteza şi proprietăţile fluorescente ale unor derivaţi ai 1,3-diarilbenzo [f]chinolinei. S-au pus la punct metodele de sinteză ale aminelor 1,3-diarilbenzo [f] chinolinei. Prin reacţia acestora cu metilvinilcetona, în prezenţa unui adaos de HCl concentrat, cu rol de catalizator, s-au obţinut (3'-oxobutil)-aminofenilderivaţii corespunzători. S-au studiat spectrele de absorbţie şi de fluorescenţă şi s-a determinat randamentul cuantic absolut de fluorescenţă a compuşilor sintetizaţi. S-a stabilit dependenţa poziţiei şi a intensităţii benzilor de absorbţie în funcţie de natura substituenţilor donori de electroni şi s-a stabilit că natura solventului are o influenţă sensibilă asupra spectrelor de fluorescenţă.

Kozlov, N. S., Korobcenko, L. V., Şmanai, G. S. şi Tvirko, M. P., Him. Heterocicl. Soedinenii (Riga), nr. 1, ian. 1976, p. 116—120.

Amide fotosensibile. Fotoclivajul N-acil-1,2,3,4-tetrahidro-8-nitrochinolinelor, cu liberare de acizi carboxilici. În ultimul timp s-au obţinut unele grupări protectoare fotosensibile, care pot fi desprinse din esterii corespunzători prin fotoliză, pentru a furniza acizi carboxilici liberi, cu randament ridicat, ca rezultat al unor reacţii intramoleculare, a fisiunii emolitice a legăturii C—O, sau a clivajului ionic. Autorii studiază amidele susceptibile de fotoclivaj. Razele ultraviolete clivează legăturile amidice din N-acil-8-nitrotetrahidrochinoline, furnizînd acizi carboxilici liberi, cu randament ridicat, indicînd astfel gruparea 8-nitrotetrahidrochinolil ca o grupare posibilă fotosensibilă pentru protecţia acizilor carboxilici. S-a demonstrat pentru prima oară, experimental, că transferul de oxigen are loc dintr-o grupare nitro excitată.

Amit, B., Ben-Efraim, A. D., şi Patchornik, A. J. Chem. Soc., Perkin Transactions, I, nr. 1 ian. 1976. p. 57—63

Asupra extracţiei cu amine cu catenă lungă. 21. Extracţia acidului clorhidric cu tri-*n*-dodecilamină dizolvată în amestecuri benzen-*n*-octanol. Aminele terţiare cu catenă lungă dizolvate în diferiţi solvenţi s-au arătat a fi agenţi de extracţie foarte utili în recuperarea combustibililor nucleari iradiaţi ca şi în hidrometalurgie. În vederea împiedicării separării fazei a treia se adaugă un modificator, de obicei un alcool cu catenă lungă. Pentru a înţelege mai bine rolul modificatorului în procesul de extracţie, se studiază în articol extracţia acidului clorhidric cu tri-*n*-dodecilamină (trilaurilamină, TLA) dizolvată în benzen, în absenţa şi în prezenţa modificatorului, anume a *n*-octanolului, utilizat frecvent în acest scop. Rezultatele ambelor tratări arată că rolul *n*-octanolului în extracţia acidului clorhidric poate fi explicat prin formarea unui complex cu amina şi alcoolul de forma TLA.HCl.ROH, ceea ce duce la o creştere a cantităţii totale de acid extras.

Muhamed, A. M., Chemica Scripta, **8**, nr. 5, 1975, p. 229—238.

Formarea radicalilor antracen-cationici din derivaţi ai 9,10-dihidro-9,10-epidioxiantracen. Polimerizarea cationică a stirenului cu iniţiere peroxidică, în bioxid de sulf lichid. Autorii descriu formarea radicalilor antracen-cationici din derivaţi ai 9,10-dihidro-9,10-epidioxiantracen, în bioxid de sulf lichid. Polimerizarea cationică a stirenului are loc în prezenţa unor cantităţi catalitice de 9,10-dihidro-9,10-epidioxiantracen în bioxid de sulf lichid. Reacţia de polimerizare este iniţiată de prezenţa peroxizilor: bis(trifenilmetil)peroxid şi trifenilmetil-hidroperoxid. Sînt descrise mecanismul reacţiilor şi spectrele de rezonanţă electronică de spin ale produselor obţinute.

Kakeya, N. Nojima, M. şi Tokura, N. J. Chem. Soc., Perkin Transactions, I, nr. 1. ian. 1976, p. 87—90.

Coloranţi polimetinici, derivaţi ai furo [2, 3-b]— şi selenofeno [2,3—b] piridinei—4. Au fost puse la punct metodele de sinteză a coloranţilor polimetinici, derivaţi ai furo [2,3—b]piridinei—4 şi ai selenofeno[2,3—b] piridinei—4. S-a stabilit că înlocuirea în coloranţi cianinici a grupei vinilenice din inelul benzenic a restului chinolinei-4 printr-un atom de oxigen sau de seleniu duce la o deplasare mai intensă a maximului de absorbţie decît înlocuirea acesteia printr-un atom de sulf. Se dau reţetele de lucru pentru obţinerea unei serii de coloranţi din categoriile cercetate.

Abramenko, P. I., Jiriakov, V. G. şi Ponomareva, T. K., Him. Heterocil. Soedinenii (Riga), nr. 1, ian. 1976, p. 56—60.

LACURI ŞI VOPSELE

Oxidarea anodică a răşinilor acrilice la separare pe un anod de fier. Au fost studiate reacţiile la electrozi la separarea unor răşini acrilice. S-a constatat că randamentul efectiv de curent, la tensiune constantă, este practic egal cu cel teoretic. La separarea unor răşini acrilice, circa 80% din consumul de curent este necesar pentru oxidarea fierului şi cea a apei. Se pare că restul de circa 20% este consumat pentru obţinerea de protoni necesari coagulării răşinii pe electrod. Pe bază de date de analiză termică a reacţiei se trage concluzia că separarea electrochimică a lacurilor acrilice este însoţită de o modificare de structură.

Novák, C., Dlaskovă, M., Kaše, I. şi Frank, I., Farbe Lack, **81**, nr. 12, dec. 1975, p. 1109—1113.

O metodă nouă pentru îmbunătăţirea adeziunii pe metale a unor lacuri care se întăresc prin reacţii radicalice. Folosirea în măsură crescîndă a aluminiului şi aliajelor sale necesită găsirea unor metode cît mai economice de protejare adecuată a suprafeţelor metalice.

În articol se arată că adeziunea pe metale a unor lacuri care se întăresc prin reacţii radicalice poate fi simţitor îmbunătăţită prin folosirea unor promotori de adeziune. Aceştia se obţin din reacţia între unii esteri hidroxialchilici ai acidului (met) acrilic şi anhidrida unui acid dicarboxilic.

Sînt prezentaţi şase asemenea promotori şi caracteristicile lor cele mai principale.

Promotorii pot fi adăugaţi lacului sau aplicaţi direct pe metal ca un strat de fond; în acest din urmă caz ei polimerizează înainte de aplicarea lacului.

Metoda este adecuată în special pentru acoperiri cu sisteme care se întăresc prin radiaţii de electroni.

Trathnigg, B. şi Wendrinsky, J., Farbe Lack, **82**, nr. 2, febr. 1976, p. 100—104.

PETROCHIMIE

Un studiu de reformare a metanului la temperatură înaltă. A fost studiată posibilitatea de reformare a metanului în vederea recuperării de căldură din gazele reziduale rezultate din proces. Dacă recuperarea de căldură se realizează termodinamic prin reformarea acestor gaze, cu metan la temperatură în jur de 2000°F, se obţine un gaz îmbogăţit în CO şi H_2 care ar putea fi folosit pentru reducerea parţială a minereurilor de fier înainte de introducerea lor în instalaţia de încălzire cu plasmă. Reformarea necatalitică, omogenă, a metanului cu un curent de hidrogen şi vapori de apă a fost studiată la temperaturi de 2000—4000°F, într-o instalaţie de încălzire cu arc electric de 100 kW. S-a constatat că conversia apei creşte cu temperatura şi concentraţia în metan, dar este independentă de tipul de reactor. Procedeul se dovedeşte adecuat ca metodă practică de răcire

a gazelor reziduale şi obţinere a unui gaz reducător fără folosire de catalizator.

Clump, C. W., Ing. Eng. Chem., Process Des. Dev., **14**, nr. 4, oct. 1975, p. 433—441.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fosforului în substanţe organice. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică combinată care permite dozarea cantitativă a fosforului în substanţe organice, cu un conţinut pînă la 15% P. Metoda propusă se bazează pe arderea substanţei organice într-un balon Schöniger, în care se introduce o sîrmă de Pt-Rh. Oxizii de fosfor formaţi se absorb în apă, ce conţine un adaos de H_2O_2, pentru oxidarea completă a acizilor fosforici formaţi pînă la H_3PO_4, care se dozează apoi fotocolorimetric. Metoda propusă este rapidă şi suficient de precisă.

Petrova, Z. M., Him. Ind. (Sofia), **47**, nr. 10, dec. 1975, p. 458—461.

Metodă rapidă pentru determinarea gradului de conversie şi a selectivităţii procesului de hidroformilare a propenei. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică simplă şi rapidă pentru determinarea componentelor rezultate din procesul de hidroformilare a polipropenei, în urma căruia rezultă un amestec complex de componente (aldehidă propionică, izobutiralaldehidă, *n*-butiralaldehidă, 2-butanol, aldehidă valerianică, formiţi ş.a.). Metoda elaborată se bazează pe cromatografiere şi este suficient de precisă pentru scopuri tehnologice.

Pafizek, M., Macek, V. şi Svajgl, O., Chem. Prům., **25**, nr. 12, dec. 1975, p. 626—628.

Determinarea polielectroliţilor în concentraţii scăzute. Se prezintă o metodă simplă de titrare directă a polielectroliţilor cationici şi anionici în domeniul de concentraţii 0,0002—0,005 *N*.

La titrarea polielectroliţilor cationici se foloseşte drept agent de titrare anionic sarea de potasiu a acidului-polivinilsulfuric. În prezenţa colorantului albastru de toluidină 0, la punctul final de titrare, culoarea virează din albastru în albastru-purpuriu.

La titrarea polielectroliţilor anionici se foloseşte drept agent de titrare cationic polimetobromura de 1,5-diazoundecametilenă. În prezenţă de albastru de toluidină 0, la punctul final de titrare, culoarea virează din purpurie în albastru deschis. Metoda propusă prezintă perspective bune la controlul proceselor de fabricare a polielectroliţilor.

Wang, L. K. şi Shuster, W. W., Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **14**, nr. 4, dec. 1975, p. 312—314.

Titrarea culonometrică a acizilor în celule de titrare fără sifon lichid. În vederea eliminării erorilor care intervin în celulele culonometrice de titrare a acizilor, prevăzute cu un sifon lichid, s-a propus un nou tip de celulă pentru titrare acidă, prevăzută cu diafragmă. Drept electrolit se utilizează o soluţie de halogenură alcalină. Folosind noua celulă de titrare, se poate efectua o determinare precisă a *p*H-ului soluţiei analizate, eroarea fiind de ordinul a cîteva zecimi de procent.

Domokos, T., Magy. Kém. Folyóirat, **82**, nr. 1, ian. 1976, p. 23—27

Studii de cromatografie de gaze-spectrometrie de masă cu privire la etoxichină în unii solvenţi organici. 1. Etoxichina (6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolina) este un remarcabil antioxidant folosit mult în industria alimentară. Stabilitatea lui a fost studiată în *n*-hexan şi cloroform, după modificarea culorii soluţiilor şi modificările cantitative survenite după stocare timp de o lună în absenţă de lumină. Măsurătorile au fost efectuate vizual şi cu o metodă combinată de cromatografie de gaze şi spectrometrie de masă. S-a constatat că etoxichina este foarte labilă la lumină. În soluţie de cloroform culoarea se intensifică, iar produsul pierde 35—70% din greutate. În schimb, soluţiile în n-hexan se menţin chiar după stocare. Ca urmare, se recomandă acest din urmă solvent pentru scopuri analitice şi extragerea etoxichinei din sisteme biologice.

Shaare, J. U. şi Dahle, H. K., J. Agric. Food Chem, **23**, nr. 6. noiemb.-dec. 1975, p. 1091—1093.

APE REZIDUALE. POLUARE

Probleme legate de protecţia mediului înconjurător în proiectarea uzinelor chimice. Procesele şi metodele aplicate în vederea protecţiei mediului înconjurător sînt strîns legate de tehnologia de bază a producţiei chimice corespunzătoare. Începînd cu etapa de amplasare a uzinei, trebuie luate în considerare toate utilajele şi instalaţiile necesare pentru purificarea apelor industriale, protecţia atmosferei, valorificarea deşeurilor şi protecţia sonoră. În elaborarea proiectelor, factorilor enumeraţi trebuie să li se acorde aceeaşi importanţă ca şi proiectelor de utilaje tehnologice propriu-zise. Numai după o evaluare riguroasă, calitativă şi cantitativă, a produselor nocive, se pot găsi metodele cele mai indicate pentru soluţionarea problemelor de protecţie a mediului.

Sipoş, Z., Magy. Kém. Lapja, **30**, nr. 11, noviemb. 1975, p. 566—570.

DIVERSE

Metalurgia pulberilor. După un scurt istoric al metalurgiei pulberilor, articolul cuprinde o enumerare a principalelor operaţii necesare elaborării unui produs finit. În privinţa cunoştinţelor teoretice se pare că ele sînt destul de reduse în acest domeniu, procedeul bazîndu-se în primul rînd pe experienţă. Dacă metalurgia pulberilor prezintă avantajul economicităţii, datorită mai ales economiei de mînă de lucru, în schimb aplicaţiile ei sînt limitate mai ales în ceea ce priveşte confecţionarea pieselor grele. Articolul trece în revistă principalele industrii beneficiare, ponderea economică în ansamblul metalurgiei, organismele profesionale şi ştiinţifice care se ocupă de această problemă, ca şi eventuala dezvoltare în viitor.

Accary, A. şi Meyer, R., Sciences Techniques, nr. 29. ian.-febr. 1976, p. 39—48

Proprietăţile mecanice ale materialelor anorganice disperse. O caracteristică generală a materialelor anorganice disperse (pulverulente) o constituie faptul că proprietăţile lor mecanice sînt determinate de interacţiunile care au loc între particulele de la suprafaţa acestora şi care, la rîndul lor, depind de natura suprafeţei particulelor şi de prezenţa pe suprafaţa particulelor a unor pelicule de adsorbţie. Cercetînd o serie de materiale anorganice disperse (cu particule de 10—40 microni), s-a stabilit că îndepărtarea de pe suprafaţa particulelor a stratului gazos adsorbit, duce la creşterea unghiului de frecare interioară şi la aglomerarea particulelor, ceea ce modifică sensibil comportarea materialelor disperse în cazul unor sarcini exterioare.

Dereaghin, V. B., Surkov, I. A., Toropov, I. P. şi Sandor, V. V., Neorg. Materiali, **11**, nr. 12, dec. 1975, p. 2221—2224.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
FICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii: de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

xporter : CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Bvd.; P. O. B. : 525; Telex : 011184 and 011185; Telephone : 16 06 36
Cables : CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest — ROMANIA

Romanian fibres and yarns

terom®

In competition with the best polyesters known

Producer
SYNTHETIC FIBRE WORKS — IAȘI
27, Sos. Tutora
ROMANIA

Exporter
DANUBIANA
202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R
P.O.B.: 3250
Cables: DANAZ-R
Bucharest — ROMANIA

- replace successfully wool, cotton, and flax
- excellent behaviour maintaining their shape even after repeated washing
- dry quickly
- can be dyed in the most attractive colours

Manifold uses

- silk type fabrics, suitings, waterproof fabrics, knitwear, furniture clothing, curtains, draperies, decorative items
- inserts in rubber, fishing nets, carrier for synthetic leather

terom®

Intreprinderea de antibiotice Iași

Producția internă de medicamente asigură azi 95% din necesarul României, punînd la dispoziția terapeuticii o gamă extrem de largă de produse medicamentoase.

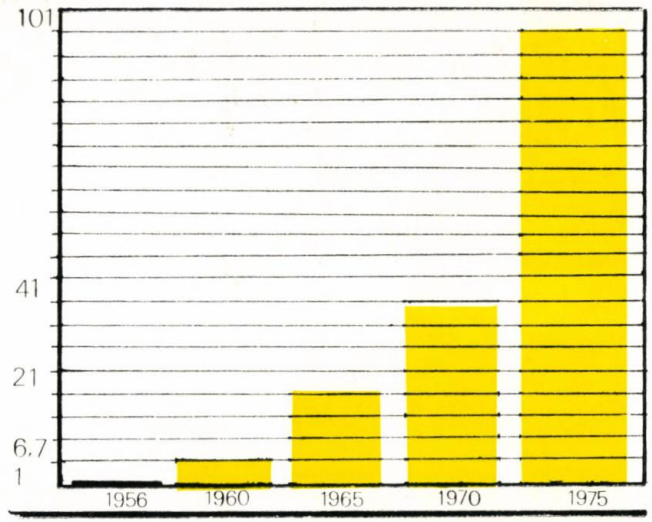
Una dintre cele mai importante unități din acest sector este Intreprinderea de antibiotice Iași, intrată în funcțiune cu peste două decenii în urmă, care produce aproape 140 de sortimente, în care antibioticele predomină în proporție de peste 80%.

Marca Intreprinderii de antibiotice Iași se înscrie pe:

- **antibiotice pentru uz uman și veterinar, obținute prin biosinteză și semisinteză**
- **vitamina B_{12}**
- **hormoni steroizi de tip prednison și prednisolon**
- **substanțe active din extracte de plante**
- **produse galenice — unguente, creme și supozitoare**
- **biostimulatori pe bază de antibiotice și vitamine pentru uz zootehnic**
- **aminoacizi — lizina prin biosinteză, pentru uz zootehnic**

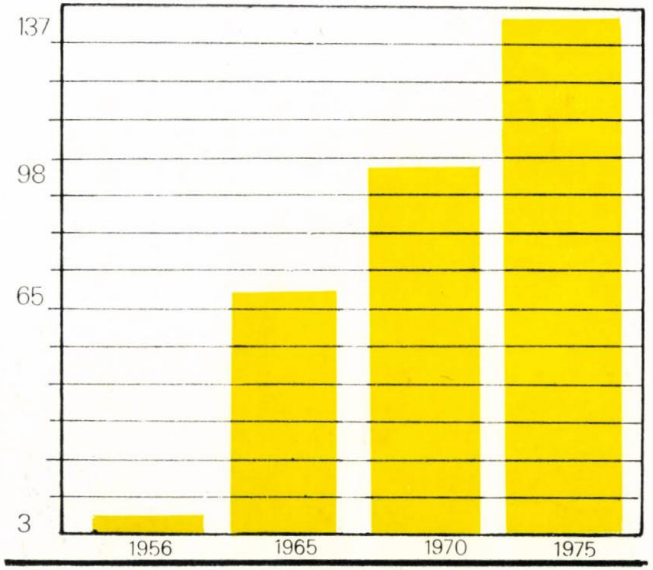
În decursul a 20 de ani de existență, producția globală industrială a sporit de peste 101 ori, producția marfă de peste 103 ori, iar producția fizică de antibiotice de 100 ori.

DINAMICA PRODUCȚIEI GLOBALE INDUSTRIALE



Odată cu creșterea cantitativă s-a înregistrat și un spor considerabil al sortimentelor fabricate potrivit dinamicei următoare:

DINAMICA CREȘTERII NUMĂRULUI DE SORTIMENTE



Perfecționarea continuă a tehnologiilor a permis o amplă diversificare și sporire a producției pe sorturi. Astfel, numărul de flacoane de antibiotice fabricate a crescut de la 9 600 mii în 1956 la 94 300 mii în 1975, iar numărul de tuburi de unguente de la 2 354 mii în 1957 la 12 400 mii în 1975.

TERAPEUTICA MODERNĂ

aplicată în ultimii ani, a impus exigențe tot mai mari privind calitatea și puritatea medicamentelor, atingîndu-se nivele de calitate superioară, similare produselor existente pe piața mondială. Așa se face că majoritatea produselor întreprinderii ieșene de antibiotice sînt livrate în peste 36 țări ale lumii. Ponderea produselor ce se exportă se ridică la circa 40% din producția întreprinderii.

OBȚINEREA UNOR PRODUSE COMPETITIVE PE PIAȚA MONDIALĂ

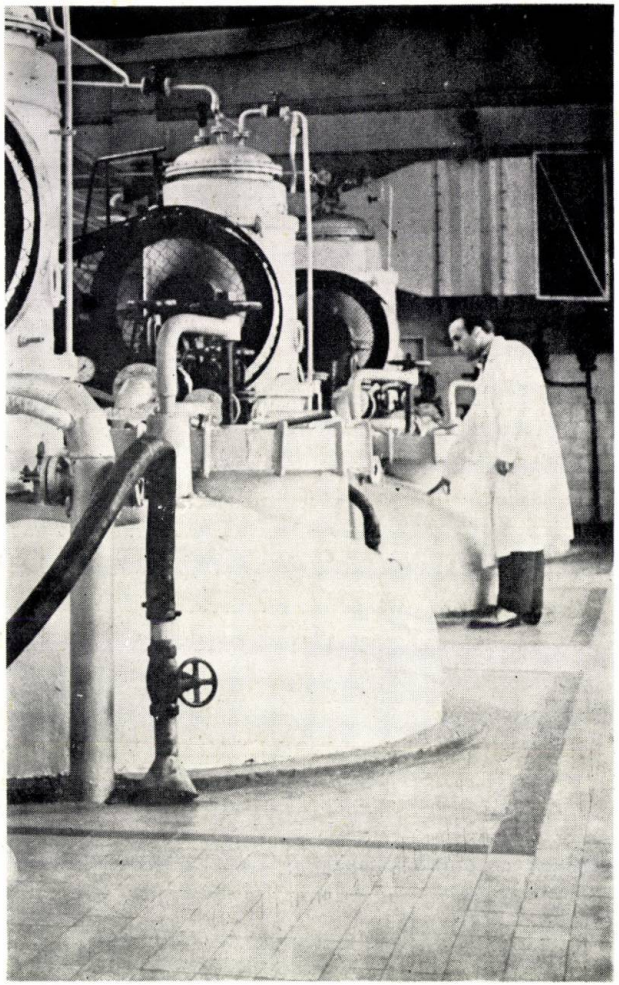
este rodul activității tot mai susținute de cercetare științifică, de elaborare a unor tehnologii moderne, de control exigent a fiecărei șarje elaborate. Specialiștii în acest domeniu au ridicat continuu, de exemplu, potențialul de biosinteză obținînd mutanți superiori. Ei au elaborat totodată tehnologii noi de biosinteză care au condus la creșteri apreciabile de produs în faza de fermentație. Aceleași bune rezultate au fost obținute în conceperea și aplicarea unor procedee eficiente de filtrare, separare și purificare. O parte din cercetări au caracter original, fapt ce a permis înregistrarea unui număr de 44 brevete de inovații, unele brevetate în străinătate, precum și premierea unor produse și procedee tehnologice la tîrguri și expoziții internaționale.

MODERNIZAREA PRODUCȚIEI

s-a materializat prin introducerea în fluxurile de fabricație a unor instalații și utilaje noi de mare capacitate și randament, a unor metode eficiente de control fizic și chimic, de testare biologică.

O experienţă de peste 2 decenii, ridicarea permanentă a specializării şi perfecţionării cunoştinţelor, permit colectivelor ce activează aici să rezolve cu succes problemele complexe ale producţiei de medicamente în etapa actuală.

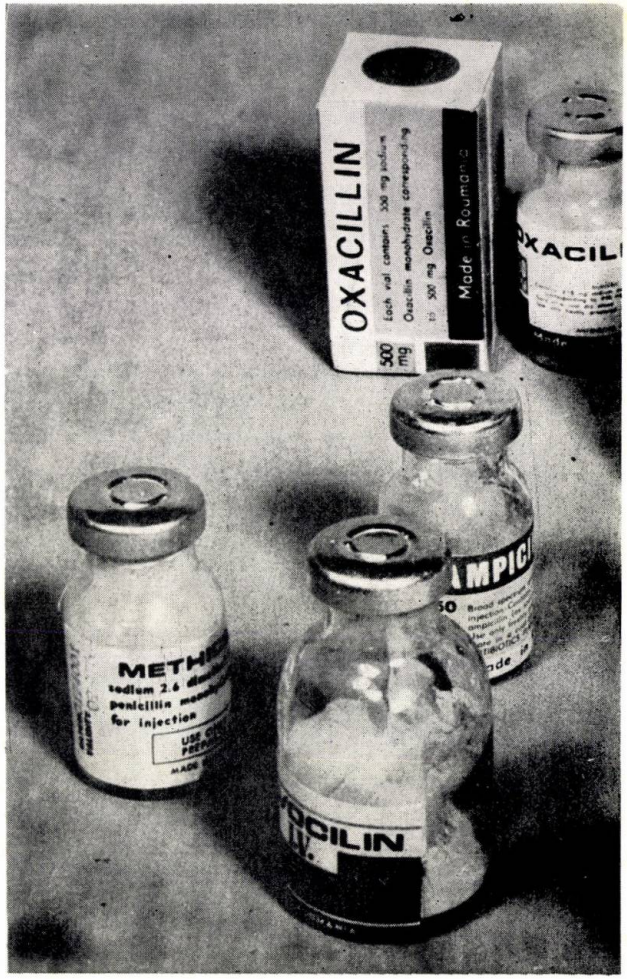
Efectele terapeutice ale produselor cu marca «Intreprinderea de antibiotice Iaşi» sînt tot mai mult apreciate şi solicitate în ţară şi peste hotare.



ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE
IAŞI
Str. Valea Lupului

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE, COSMETICE,
COLORANŢI ŞI LACURI

Bucureşti, Bvd. Ion Şulea, 246



ÎNTREPRINDEREA DE ANTIBIOTICE IAŞI

ROMANIAN MEDICINAL DRUGS

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

ALKALOIDS FROM BELLADONA, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS, ANAESTHETICS, ANTI-ATHEROGENIC SUBSTANCES, FERMENTATION ANTIBIOTICS, SEMI-SYNTHESIS ANTIBIOTICS

ANTIDIABETIC SUBSTANCES, DIGITALIC GLYCOSIDES, BACTERIOSTATIC SULPHAMIDES, DIURETIC SULPHAMIDES

TRANQUILLIZERS, TUBERCULOSTATICS, VITAMINS

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

ANTIBIOTICS, SULPHAMIDES, TUBERCULOSTATICS, FUNGICIDES, ANTITRICOMONAL DRUGS, ANTIDIABETIC DRUGS, ANTEHYPOPHYSAL AND THYROIDAL HORMONES

ENZYMES, VITAMINS, HYPOCHOLESTEROLEMIA-INDUCING DRUGS, ANOREXIC DRUGS, ANTI-ALLERGIC AND CALCIUM THERAPY, TONICS, TROPHICS, RECONSTITUENTS, ANTI-PARKINSON DRUGS, TRANQUILLIZERS, ANALGESICS, ANTIPYRETICS, ANTIRHEUMATICS

PARASYMPATHICOLYTICS-SPASMOLYTICS, LOCAL ANAESTHETICS, ANTI-TUSSIVE DRUGS, CARDIOTONICS, ANTI-ANAEMIC DRUGS

ANTICOAGULANTS, DIURETICS, DIGESTIVE ENZYMES, INTESTINAL ANTISEPTICS, CHOLERETICS

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

GEROVITAL H ®, ASLAVITAL ®, ETO ®, FOLCISTEINA U ®, GASTROFIBRAN ®, PELOX ®, MICROTABLETS FOR ANTIBIOGRAMS, STREVITAL

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd; Telephone: 160636; Telex: 011184, 011185

P.O.B.: 525; Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest — ROMANIA

Ropol®

Romanian low density polyethylene obtained through high-pressure polymerization of ethylene in a wide range of assortments

Used for the manufacturing of sheets, bags, pipes for corrosive fluids and industrial water, tanks, electroinsulating materials, technical items

- easily processed through the most proceedings
- easily dyed with pigments and dyestuffs
- flexible even at low temperatures (up to −40°C)
- maintains its properties up to 60°C

- resistant to aggressive substances
- very good electrical insulator
- non-toxic
- non-polar

Producer

PETROCHEMICAL
WORKS BRAZI
ROMANIA
Telephone: 20400
Telex: 019234

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

Niro Atomizer livrează sisteme de uscare auto-inertizante care elimină riscurile de oxidare și de poluare

K-SI-1

Prin adoptarea unui tip special de încălzitor direct precum și recircularea gazelor de uscare, conținutul de oxigen în sistemele de uscare cu particulele suspendate este redus, ceea ce elimină riscul de oxidare.

Instalațiile de uscare auto-inertizante elimină problemele de poluare a aerului ca și riscul de explozie.

Sistemele auto-inertizante sînt livrate pentru uscătoarele prin atomizare, cu pulverizare și cu pat fluidizant.

NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca
Tel.: (01) 69 10 11 . Telegr.: Atomniro . Telex: 15603

PUBLICOM

INCHEBA '76

BRATISLAVA — CZECHOSLOVAKIA
26 June — 2 July

ROMANIA

IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL CHEMICAL FAIR INCHEBA '76 BY ITS FOREIGN TRADE COMPANIES:

- ☐ CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.

- ☐ DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, technical rubber items, plastics mouldings, synthetic fibres and yarns.

- ☐ PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Pavilion I where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

ffers:

nitrogenous chemical fertilizers
rea, ammonium nitrate, calcium ammonium
rate, ammonium sulphate)

phosphatic chemical fertilizers
ngle superphosphate, concentrated superphos-
ate)

compound chemical fertilizers
PK fertilizers)

e products are exported by

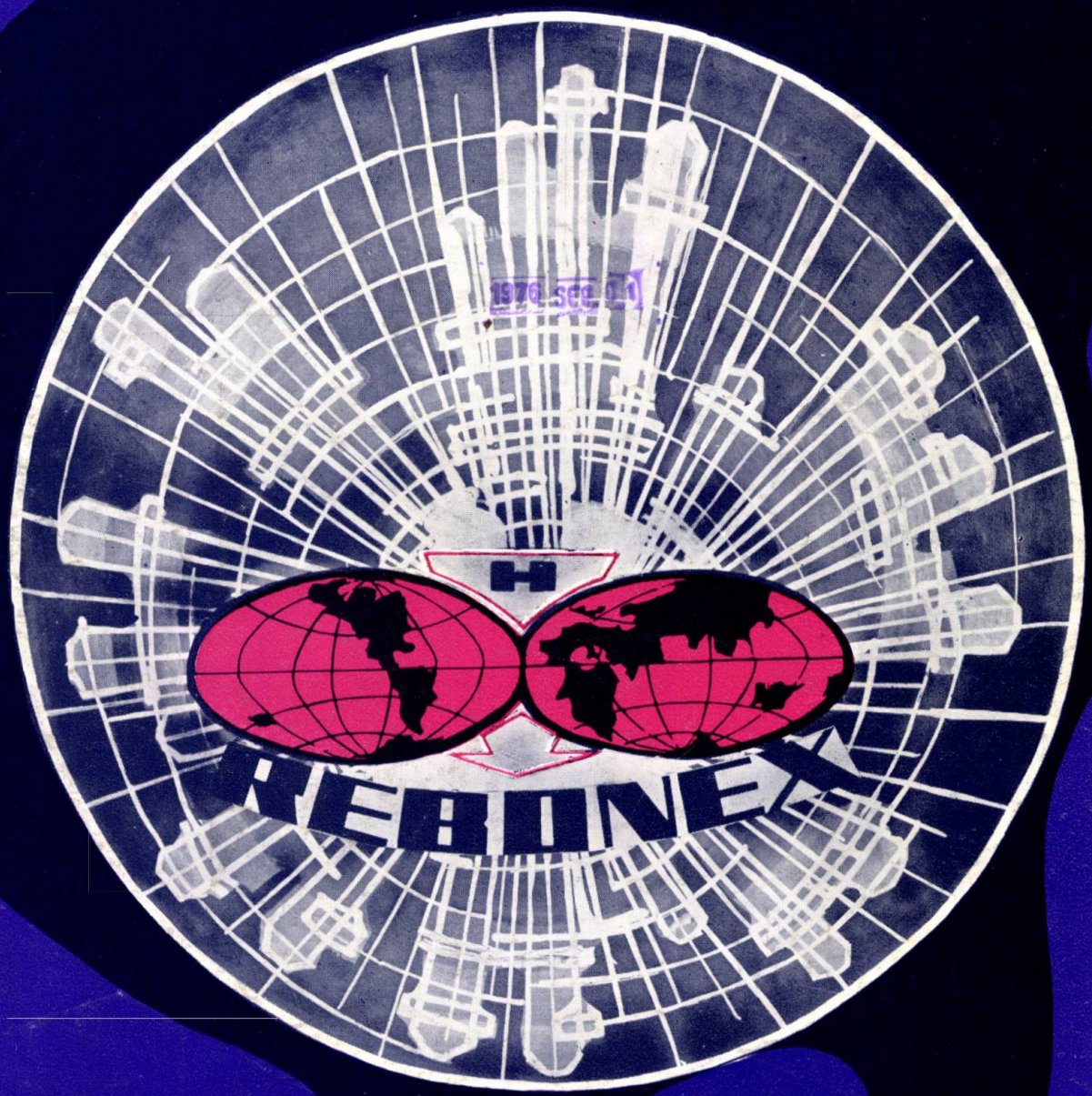
ANUBIANA

A, Spl. Independenţei
lephone: 49 50 60
lex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R
O.B.: 3250
bles: DANAZ-R
charest — ROMANIA

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI ROMANIA

127, Șos. Giurgiului
Telephone: 32049; Telex: 018236



romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*

ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods;

● *dyestuff industry*

being an excellent pigment with good light and weather fastness.

EXPORTER

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPOR
Bucharest — ROMANIA

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

iunie 1976
6
vol. 27 • pag. 465-560

• INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE • BUCURESTI-ROMANIA •

Centrala industrială de prelucrare cauciuc și mase plastice

întreprinderea de prelucrar mase plastice • buzău

Str. Transilvaniei n

produce și livrează:

● CĂRBUNE ACTIV VEGETAL pulbere și granulat cu utilizări în industria alimentară, chimico-farmaceutică, petrolieră etc., precum și pentru decolorări, dezodorizări, purificări, reţineri selective de gaze sau urme de ulei, epurări de ape reziduale

● ELEMENŢI FILTRANŢI ŞI FILTRE DE AER, ULEI ŞI COMBUSTIBIL pentru autovehicule — inclusiv autoturisme —, instalaţii, agregate etc.

● GRANULE P.V.C. ELECTROIZOLANTE pentru tălpi de încălţăminte, tapete etc.

● BENZI DIN POLIPROPILENĂ — înlocuitori de benzi metalice pentru balotare

● AMBALAJE DIN POLIETILENĂ cu și fără imprimare: pungi, saci, sacoșe, huse etc.

● AMBALAJE DIN POLISTIREN: pahare, caserole, tăvițe etc.

● PRODUSE DIN POLIETILENĂ SINTERIZATĂ: recipienţi, paleţi simpli și dublu activi, containere și navete paletizabile, bărci de agrement, vase deschise, cuve pentru electroliză și stocarea substanţelor chimice etc.

● PRODUSE DIN MATERIALE P
TICE INJECTATE

● MATERIALE PENTRU PROTE
CĂILOR RESPIRATORII

● ŢEVI DE PRESIUNE cu diametrul
la 250 mm

● GRANULE DE POLIETILENĂ R
PERATĂ

La cererea dumneavoastră, Întreprinderea de prelucrare mase plastice Buzău poate executa și alte produse noi, cu tehnologiile din profil, inclusiv SDV necesare

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIOS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

iunie 1976
6
vol. 27 pag. 465-560

* * *

Vizita de lucru a tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Combinatul de îngrăşăminte chimice Turnu-Măgurele şi la întreprinderea chimică „Sinteza" — Oradea 465

AL. KÖVENDI, A. BODOR, A. DEÉSY şi D. BREAZU
Steroizi II. Deshidratarea 17-hidroxisteroizilor din seria pregnanică 467

M. GIURGINCA, A. MEGHEA şi GH. IVAN
Influenţa substituenţilor şi a solvenţilor asupra spectrelor electronice ale unor *p*-fenilendiamine substituite la azot 470

FL. DANEŞ, I. CONSTANTINESCU, S. DANEŞ şi M. DRĂGĂNOIU
O analiză a factorilor sedimentării cu coagulant 477

I. COVACI şi GH. VĂSARU
Complemente asupra comportării unei coloane de termodifuziune cuplată convectiv la un rezervor finit 483

S. PETRESCU, S. STERNBERG, V. PETRESCU şi T. BRUSALIS
Influenţa presiunii de presare a pastilei de cărbune activ asupra capacităţii de adsorbţie 489

T. BADEA, M. BĂLESCU-NEAŢĂ şi M. CONSTANTINESCU
Comportarea electrochimică a Ni electrolitic în soluţii de acid formic 491

M. IENCIU, N. PANAIT şi I. CONSTANTIN
Cercetări experimentale privind prelucrarea şisturilor bituminoase indigene cu HCl, în vederea obţinerii Al_2O_3. I 494

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM şi ŞT. RITTER
Contribuţii la cercetarea echilibrului procesului de carbonatare din industria sodei amoniacale 499

L. CSOMONTANYI, N. CALCIU şi I. VLAD
Optimizarea procesului de hidroperoxidare a izopropilbenzenului în flux continuu, prin modelare statistică 504

M. MUNTEANU
Dinamica sitelor pendulare. I. Generator cu un volant cu masă neechilibrată 510

M. V. POPA
Aspecte privind inhibarea fracturării unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică în soluţii de HCl 514

C. COCIAŞU, N. IOANESI şi A. COBZARU
Reducerea poluării datorate motoarelor cu ardere internă 519

N. TOTIR, S. MARCHIDAN, C. VOLANSCHI, N. CIMPOERU şi R. ANDREI
Dozarea erbicidelor *s*-triazinice 523

A. VARDUCA, D. VÎRTOSU, V. MĂRCULESCU şi C. LUCA
Dozarea cu electrozi ion-selectivi a concentraţiilor submicromolare de cianuri din apele uzate 527

I. C. POPESCU şi A. LUJERDEAN
Determinarea Cl^- în amestec cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ folosind electrodul-membrană Ag^+-selectiv 533

C. BEJAN, I. NICULESCU şi R. CĂTUNEANU
Determinarea urmelor de Na^+ şi K^+ din solvenţii organici de înaltă puritate. II 535

A. RADOVICI, R. RADOVICI şi M. VULTUR
Dozarea polarografică a cobaltului din răşini poliesterice 538

M. MOMÎRLAN
Determinarea complexometrică a aluminiului din concentrate de titan 540

Perfecţionare profesională. Metode de optimizare II 543
Noutăţi pe meridiane 548
Din ţările socialiste 555
Cronică 547
Documentare 556
Recenzii 526, 539, 542, 546, 555
Brevete 469, 482 503, 509, 513, 518, 532

Coperta: Întreprinderea chimică Rîşnov. Vedere parţială

CONTENTS

* * *

The Visit of President Nicolae Ceauşescu to the Chemical Fertilizer Works Turnu Măgurele and to the Chemical Enterprise Sinteza-Oradea. 465

AL. KÖVENDI, A. BODOR, A. DEÉSY, D. BREAZU

Steroids. II. The Dehydration of 17-Hydroxysteroids from the Pregnanic Series 467

M. GIURGINCA, A. MEGHEA, G. IVAN

The Influence of Substitutes and Solvents on the Electronic Spectra of Some N-Substituted *p*-Phenylenediamines 470

FL. DANEŞ, I. CONSTANTINESCU, S. DANEŞ, M. DRĂGĂNOIU

An Analysis of Coagulant-Sedimentation Factors 477

I. COVACI, GH. VĂSARU

Complements on the Behaviour of a Thermal Diffusion Column Convective Connected with a Finite Reservoir 483

S. PETRESCU, S. STERNBERG, V. PETRESCU, T. BRUSALIS

The Influence of the Pressing Pressure of the Active Carbon Pastile on the Adsorption Capacity 489

T. BADEA, M. BĂLESCU-NEAŢĂ, M. CONSTANTINESCU

The Electrochemical Behaviour of Electrolytic Ni in Formic Acid Solutions 491

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

Experimental Research concerning the Processing of Indigenous Bituminous Schists with HCl in Order to Obtain Al_2O_3 . I 494

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER

Contribution to the Study of Carbonatation Process Equilibrium in the Ammoniacal Soda Industry 499

L. CSOMONTANYI, N. CALCIU, I. VLAD

Optimizing the Process for Isopropylbenzene Hydroperoxidation in Continuous Flow Using Statistic Modelling 504

M. MUNTEANU

The Dynamics of Swinging Sieves. I. A Generator with an Unbalanced Mass Flywheel 510

M. V. POPA

Some Aspects concerning the Inhibition of the Fracturing of Several Steels of High Mechanical Resistance in HCl Solutions 514

C. COCIAŞU, N. IOANESI, A. COBZARU

Decrease of Pollution due to Internal Combustion Engines 519

N. TOTIR, S. MARCHIDAN, C. VOLANSCHI, N. CIMPOERU, R. ANDREI

Determination of s-Triazinic Herbicides 523

A. VARDUCA, D. VÎRTOSU, V. MĂRCULESCU, C. LUCA

Determination by Means of Ion-Selective Electrodes of Submicromolecular Cyanide Concentrations in Wastewater 527

I. C. POPESCU, A. LUJERDEAN

Determination of Cl^- Mixed with $[Fe(CN)_6]^{-4}$ by Using Ag^+-Selective Membrane-Electrode 533

C. BEJAN, I. NICULESCU, R. CĂTUNEANU

Detection of Na^+ and K^+ Traces from Organic Solvents of High Purity. II. 535

A. RADOVICI, R. RADOVICI, M. VULTUR

The Polarographic Determination of Cobalt in Polyesteric Resins 538

M. MOMÎRLAN

The Complexometric Determination of Aluminium in Titanium Concentrates 540

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение комбината по производству химических удобрений в Турну—Мугуреле и химического предприятия «Синтеза» в Ораде товарищем Николае Чаушеску 465

А. КЕВЕНДИ, А. БОДОР, А. ДЕЧИ, Д. БРЯЗУ

Стероиды. II. Обезвоживание 17-гидроксистероидов из серии прегнанов 467

М. ДЖУРДЖИНКА, А. МЕГЯ, Г. ИВАН

Влияние субституентов и растворителей на электронные спектры некоторых И-замещенных *p*-фенилендиаминов 470

Ф. ДАНЕШ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ, С. ДАНЕШ, М. ДРЭГЭНОЮ

Анализ факторов определяющих осаждение в присутствии коагулянтов 477

И. КОВАЧ, Г. ВЭСАРУ

Поведение термодиффузионных башень, конвективно связанных с предельными хранилищами 483

С. ПЕТРЕСКУ, С. ШТЕРНБЕРГ, В. ПЕТРЕСКУ, Т. БРУСАЛИС

Влияние давления прессования гранул на адсорбционную способность активного угля 489

Т. БАДЯ, М. БЭЛЕСКУ-НЯЦЭ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ

Электрохимическое поведение электролитического никеля в растворах муравьинной кислоты 491

М. ЙЕНЧУ, Н. ПАНАИТ, И. КОНСТАНТИН

Опытные работы по обработке местных сланцев солянной кислотой с целью получения Al_2O_3. I. 494

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, СТ. РИТТЕР

Исследования в связи с равновесием процесса карбонатации в производстве аммиачной соды 499

Л. ЧОМОНТАНИ, Н. КАЛЧУ, И. ВЛАД

Оптимизация процесса непрерывной гидропероксидации изопропилбензола при помощи статистического моделирования 504

М. МУНТЯНУ

Динамика маятниковых грохотов. I. Генератор с неуравновешенным маховиком 510

М. В. ПОПА

Аспекты ингибиции разрыва сталей высокой механической прочности в солянокислых растворах 514

К. КОЧАШУ, Н. ЙОАНЕСИ, А. КОБЗАРУ

Уменьшение загрязнения атмосферы моторами внутреннегосгорения 519

Н. ТОТИР, С. МАРКИДАН, К. ВОЛАНСКИ, Н. ЧИМПОЕРУ, Р. АНДРЕЙ

Количественное пределение *s*-триазиновых гербицидов 523

А. ВАРДУКА, Д. ВЫРТОСУ, В. МЭРКУЛЕСКУ, К. ЛУКА

Определение субмолекулярных концентраций цианидов в сточных водах при помощи йон-селективных электродов 527

И. К. ПОПЕСКУ, А. ЛУЖЕРДЯН

Определение Cl^- в присутствии $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при помощи мембранного Ag^+-селективного электрода 533

К. БЕЖАН, И. НИКУЛЕСКУ, Р. КЭТУНЯНУ

Определение следов Na^+ и K^+ в органических растворителях высокой чистоты. II. 535

А. РАДОВИЧ, Р. РАДОВИЧ, М. ВУЛТУР

Полярографическое определение кобальта в полиэфирных смолах 538

М. МОМЫРЛАН

Комплексометрическое определение алюминия в титановых концентратах 540

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

INHALT

* * *

Präsident Nicolae Ceauşescu's Besuch im Chemischen Düngemittal-Kombinat Turnu Măgurele und im Chemischen Unternehmen Sinteza-Oradea .465

AL. KÖVENDI, A. BODOR, A. DEÉSY, D. BREAZU

Steroide. II. Dehydration der 17-Hydroxisteroide aus der pregnanischen Reihe 467

M. GIURGINCA, A. MEGHEA, G. IVAN

Einfluss der Substituenten und der Lösungsmittel auf die elektronischen Spektren einiger in Stickstoff substituierten p-Phenylendiamine 470

FL. DANEŞ, I. CONSTANTINESCU, S. DANEŞ, M. DRĂGĂNOIU

Analyse der Sedimentationsfaktoren mit Koagulationsmittel 477

I. COVACI, GH. VĂSARU

Komplementäre Daten über das Verhalten einer Thermodifusionskollone konvektiv gekoppelt an einem bestimmten Behälter 483

S. PETRESCU, S. STERNBERG, V. PETRESCU, T. BRUSALIS

Einfluss des Pressdrucks der Aktivkohlepressling auf die Absorbtionskapazität 489

T. BADEA, M. BĂLESCU-NEAŢĂ, M. CONSTANTINESCU

Elektrochemisches Verhalten des elektrolytischen Ni in Ameisensäurelösungen 491

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

Experimentaluntersuchungen inbezug auf die Verarbeitung der einheimischen bituminösen Schiefer mit HCl zwecks Gewinnung des Al_2O_3. I 494

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER

Beiträge zur Untersuchung des Gleichgewichts des Kohlensäureaufnahmevorgangs in der industriellen Herstellung des Ammoniaksodas 499

L. CSOMONTANYI, N. CALCIU, I. VLAD

Optimisierung des Hydroperoxidierungsvorgangs des Isopropilbenzols in kontinuierlichem Fluss durch statistische Modellierung 504

M. MUNTEANU

Dynamik der Pendelsiebe. I. Generator mit einem Schwungrad mit nichtausgewuchteter Masse 510

M. V. POPA

Aspekte der Bruchhemmung einiger mechanisch hochfester Stähle in HCl-Lösungen 514

C. COCIAŞU, N. IOANESI, A. COBZARU

Verminderung der Luftverschmutzung durch Verbrennungsmotoren 519

N. TOTIR, S. MARCHIDAN, C. VOLANSCHI, N. CIMPOERU, R. ANDREI

Bestimmung der s-Triazinherbizide 523

A. VARDUCA, D. VÎRTOSU, V. MĂRCULESCU, C. LUCA

Nachweis der untermikromolaren Konzentrationen von Zyaniden in Abwässern mit Ion-selektiven Elektroden 527

I. C. POPESCU, A. LUJERDEAN

Bestimmung des Cl^- im Gemisch mit $[Fe(CN)_6]^{4-}$ durch Verwendung der selektiven Ag^+-Membranelektrode 533

C. BEJAN, I. NICULESCU, R. CĂTUNEANU

Nachweis der Na^+-und K^+-Spuren in organischen Lösungsmitteln von hoher Reine. II. 535

A. RADOVICI, R. RADOVICI, M. VULTUR

Polarographische Bestimmung des Kobalts in Polyesterharzen 538

M. MOMÎRLAN,

Komplexometrische Bestimmung des Aluminums in Titankonzentraten 540

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

La visite du Président Nicolae Ceauşescu au Combinat d'engrais chimiques Turnu Măgurele et a l'Entreprise chimique Sinteza-Oradea. 465

AL. KÖVENDI, A. BODOR, A. DEÉSY, D. BREAZU

Stéroïdes. II. Déhydratation des 17-hydroxystéroïdes de la série pregnanique 467

M. GIURGINCA, A. MEGHEA, GH. IVAN

L'influence des substituants et des solvants sur les spectres électroniques de certaines *p*-phénylènediamines substituées à l'azote 470

FL. DANEŞ, I. CONSTANTINESCU, S. DANEŞ, M. DRĂGĂNOIU

Une analyse des facteurs de la sédimentation à coagulant 477

I. COVACI, GH. VĂSARU

Considérations sur le comportement d'une colonne de thermodiffusion couplée convectivement à un réservoir fini 483

S. PETRESCU, S. STERNBERG, V. PETRESCU, T. BRUSALIS

L'influence de la pression de pressage de la pastille de charbon actif sur la capacité d'adsorption 489

T. BADEA, M. BĂLESCU-NEAŢĂ, M. CONSTANTINESCU

Le comportement électrochimique du Ni électrolytique dans des solutions d'acide formique 491

M. IENCIU, N. PANAIT, I. CONSTANTIN

Recherches expérimentales concernant le traitement des schistes bitumineux indigènes au HCl en vue de l'obtention de l'Al_2O_3. I 494

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER

Contributions à la recherche de l'équilibre du processus de carbonatation dans l'industrie de la soude ammoniacale 499

L. CSOMONTANYI, N. CALCIU, I. VLAD

L'optimisation du processus d'hydropéroxydation de l'isopropylbenzène en flux continu par modélage statistique 504

M. MUNTEANU

La dynamique des tamis pendulaires. I. Générateur avec un volant à masse non équilibrée 510

M. V. POPA

Aspects concernant l'inhibition de la fracturation de certains aciers de haute résistance mécanique dans des solutions HCl 514

C. COCIAŞU, N. IOANESI, A. COBZARU

La réduction de la pollution due aux moteurs à combustion interne 519

N. TOTIR, S. MARCHIDAN, C. VOLANSCHI, N. ICIMPOERU R. ANDREI

Le dosage des herbicides s-triaziniques 523

A. VARDUCA, D. VÎRTOSU, V. MĂRCULESCU, C. LUCA

Le dosage aux électrodes ion-sélectifs des concentrations submicromolaires de cyanures des eaux usées 527

I. C. POPESCU, A. LUJERDEAN

Détermination du Cl^- en mélange avec du $[Fe(CN)_6]^{4-}$ en utilisant l'électrode-membrane Ag^+ sélectif 533

C. BEJAN, I. NICULESCU, R. CĂTUNEANU

Détermination des traces de Na^+ et K^+ dans les solvants organiques de haute pureté. II. 535

A. RADOVICI, R. RADOVICI, M. VULTUR

Le dosage polarographique du cobalt dans les résines polyestériques 538

M. MOMÎRLAN

La détermination complexométrique de l'aluminium dans les concentrés de titane 540

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Ştiri din industria chimică

De la începutul anului, industria chimică a beneficiat de intrarea în funcţiune a 15 noi capacităţi de producţie, dintre care 3 au fost realizate în devans. Sînt de menţionat, prin importanţa lor deosebită, instalaţia de reformare catalitică şi fabrica de bitum de la Combinatul petrochimic — Piteşti, instalaţia de granulare umedă a negrului de fum de la « Carbosin » — Copşa Mică, cele pentru acid clorhidric şi hipoclorit de sodiu de la Combinatul petrochimic Borzeşti.

Pe lîngă eforturile constructorilor şi ale beneficiarilor pe linia creşterii ritmului de lucru la obiectivele de investiţii, se remarcă preocupările constante ale specialiştilor din cercetare şi producţie pentru perfecţionarea tehnologiilor de fabricaţie şi îmbunătăţirea parametrilor tehnico-funcţionali ai instalaţiilor şi agregatelor. Toate acestea au avut ca efect, în primele patru luni ale anului, creşterea valorii producţiei globale la nivelul Ministerului Industriei Chimice cu peste 2,25 miliarde lei, în comparaţie cu cea înregistrată în aceeaşi perioadă a anului trecut.

★

Nivelul atins de chimizarea sării constituie astăzi pe plan mondial unul dintre principalele criterii de apreciere a dezvoltării în ansamblu a industriei chimice în fiecare ţară. Pornind de la asigurarea condiţiilor materiale necesare acestui sector — o producţie de sare corespunzătoare în ceea ce priveşte calitatea, cantitatea şi preţul de cost şi energia electrică pentru electroliză — în ţara noastră s-a înregistrat în scurt timp un ritm rapid de dezvoltare a industriei de produse sodice şi clorosodice.

Paralel cu construirea unor noi unităţi specializate, s-au modernizat procedeele tehnologice şi instalaţiile, în special cele de electroliză. Astfel, în prezent chimizarea sării deţine o pondere de 74% din totalul extracţiei, care, la rîndul său, a crescut de 1,8 ori în comparaţie cu nivelul atins în anul 1970.

Direcţiile principale ale valorificării industriale a sării urmăresc fabricarea produselor sodice şi a celor clorosodice, care au căpătat întrebuinţări din ce în ce mai diverse.

Dezvoltarea petrochimiei, şi în special a producţiei de materiale plastice, care a cunoscut în ultimul timp o creştere rapidă, a impus trecerea la obţinerea concomitentă şi a clorului, alături de soda caustică, folosind procedeul de electroliză a soluţiei de sare. Astfel, clorul a devenit produsul principal cu utilizări multiple în industria de materiale plastice, pesticide, celuloză şi hîrtie etc. În prezent se utilizează instalaţii de electroliză cu o mare capacitate de producţie, a căror intensitate de curent a crescut de la 25 KA la peste 100 KA la electrolizoarele cu diafragmă şi de la 40 KA la peste 400 KA la electrolizoarele cu catod de mercur. De asemenea, în exploatarea sării necesare industriei de produse clorosodice se foloseşte un nou procedeu, mai economic atît din punctul de vedere al obţinerii sub formă de soluţie directă, injectînd apa în zăcămîntul de sare, cît şi al transportului prin conductă. Noile tehnologii utilizate în procesul de obţinere a sodei calcinate, sodei caustice, clorului şi hidrogenului au permis dezvoltarea unei industrii anorganice şi de produse clorosodice, ale căror nomenclatoare cuprind în prezent peste 200 de produse.

Ţinînd cont de necesităţile din ce în ce mai mari ale industriei şi agriculturii în perioada următoare, chimiei româneşti îi revin sarcini sporite şi pe linia dezvoltării în continuare a chimizării sării, cu precădere a sectorului de produse clorosodice.

Noile capacităţi de producţie ce vor fi puse în funcţiune, dezvoltarea şi modernizarea celor existente, construirea unor instalaţii cu parametri tehnici superiori, perfecţionările în plan tehnologic vor face posibilă, la sfîrşitul cincinalului actual, chimizarea unei cantităţi de circa 80% din totalul extracţiei, indice superior celor înregistraţi în multe ţări dezvoltate din punct de vedere industrial.

Sporuri însemnate sînt prevăzute la sodă caustică, clor, acid clorhidric, bicromat de sodiu, fapt care va asigura o rapidă diversificare a producţiei de detergenţi, de materiale plastice de tip policlorură de vinil, de glicerină, insecticide, fungicide, solvenţi cloruraţi etc, care vor duce la o creştere a gradului de valorificare a sării de la 24,9 ori în 1975 la peste 35,5 ori în 1980.

★

Dezvoltarea impetuoasă a producţiei de materiale plastice, îngrăşăminte chimice, cauciuc sintetic, fire şi fibre chimice face ca problema deşeurilor şi subproduselor să necesite soluţionări eficace, rapide şi de mare valoare economică. Preocupările specialiştilor din unităţile Ministerului Industriei Chimice pe linia valorificării superioare a produselor secundare şi deşeurilor de fabricaţie au avut rezultate îmbucurătoare, reflectate sintetic prin valoarea totală a producţiei obţinute anul trecut din aceste « materii prime suplimentare » — peste 360 milioane lei.

În cazul deşeurilor tehnologice, s-a generalizat reciclarea lor în procesul de prelucrare împreună cu materialele proaspete, fapt care oferă posibilitatea reducerii substanţiale a consumurilor de materii prime noi.

În aceeaşi arie de preocupări se înscriu recuperarea şi recondiţionarea deşeurilor de materiale plastice, cauciuc, diverse produse finite care nu mai pot fi utilizate — saci şi folii de polietilenă, bidoane, butoaie, flacoane, navete şi alte ambalaje — care, tocate şi spălate, se introduc din nou în fabricaţie, obţinîndu-se produse de acelaşi tip.

La rîndul lor, produsele secundare rezultate din diferite reacţii oferă cîmp larg cercetărilor orientate spre obţinerea, cu cheltuieli minime, a unor substanţe utile prin procedee care vizează, în acelaşi timp, reducerea poluării mediului înconjurător. Dintre rezultatele deosebite obţinute în această direcţie, se remarcă recuperarea deşeurilor de carbonat de calciu, provenite din producţia de sodă, şi a fosfogipsului, care se furnizează apoi agriculturii ca amendamente calcaroase şi, respectiv, pentru terenurile sărăturate.

Acidul sulfuric rezidual de la uscarea clorului îşi găseşte în prezent utilizări în producerea superfosfaţilor, la decapări, la purificarea uleiurilor minerale, iar fluorul conţinut în apele reziduale de la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice, transformat în fluorură de aluminiu şi criolită, este întrebuinţat în obţinerea aluminiului.

Se cuvin menţionate, în acest context, cercetările întreprinse în institutele de specialitate, în laboratoarele întreprinderilor chimice în vederea experimentării şi aplicării unor noi procedee eficiente de valorificare superioară a deşeurilor şi produselor secundare. Exemplele ilustrează valoarea lor deosebită atît în planul ştiinţific şi tehnologic, cît şi în cel al eficienţei economice pe care le-o conferă aplicarea pe scară largă în industrie.

Astfel, prin recuperarea reziduurilor de acetonitril şi acid cianhidric din procesul de producţie a firelor acrilice Melana se vor elimina importurile de asemenea produse, iar din gazele provenite de la fabricarea carbidului se vor putea obţine acizii formic şi oxalic şi sărurile lor, de mare utilitate în medicină.

Reţine atenţia, de asemenea, ideea folosirii apelor cu ioni de amoniu ca îngrăşămînt direct la irigarea terenurilor, în locul deversării lor în rîuri.

Toate acestea conturează imaginea amplului program în cadrul căruia cercetătorii, specialiştii din unităţile industriei chimice îşi concentrează eforturile pentru valorificarea superioară a resurselor naturale, a potenţialului tehnic, în vederea creşterii şi diversificării producţiei acestei importante ramuri a economiei naţionale în condiţii de eficienţă economică sporită.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele și la întreprinderea chimică „Sinteza"—Oradea

Tovarășul Nicolae Ceaușescu secretar general al Partidului Comunist Român, a făcut în zilele de 16 și 18 iunie a.c. vizite de lucru în județele Teleorman, Cluj și Bihor, unde a analizat împreună cu oameni ai muncii, specialiști, cadre de partid și de stat probleme concrete privind creșterea producției industriale și agricole, îndeplinirea exemplară a sarcinilor actualului cincinal.

Printre obiectivele vizitate de tovarășul Nicolae Ceaușescu în județul Teleorman, în ziua de 16 iunie a.c., a figurat și Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele.

Colectivul de muncă al combinatului a primit cu deosebit entuziasm pe secretarul general al partidului.

Aici a avut loc o succintă analiză asupra activității acestui combinat — cea mai mare unitate industrială a județului Teleorman —, asupra perspectivelor dezvoltării sale în cincinalul revoluției tehnico-științifice. Ing. Iacob Pelea, directorul general al combinatului a raportat tovarășului Nicolae Ceaușescu modul în care colectivul de aici a tradus în viață măsurile indicate de conducerea partidului pentru îmbunătățirea activității combinatului, pentru dezvoltarea și diversificarea producției acestuia. Astfel, combinatul a atins un înalt nivel al producției. Prin mobilizarea spiritului de creativitate al cadrelor tehnice și al muncitorilor s-a reușit realizarea unui bogat program de autodotare și asimilare de piese de schimb. Gazdele l-au informat apoi pe secretarul general al partidului că și primul an al noului cincinal a debutat cu rezultate bune pe platforma acestui combinat chimic; pe primele cinci luni din acest an au fost realizate și depășite sarcinile de plan la toți indicatorii principali.

În continuare, în fața unor machete și grafice, secretarul general al partidului a examinat, împreună cu cadrele de conducere ale unității, cu specialiști din ministere, amplasarea unor obiective din cadrul etapei a cincea de dezvoltare a combinatului. Analizîndu-se amplasamentul uzinei de valorificare a cenușilor de pirită, secretarul general al partidului a cerut proiectanților să reexamineze acest proiect, în așa fel încît fluxul materiilor prime și al producției să fie cît mai eficient și economic.

Un alt obiectiv al cărui amplasament a fost analizat l-a constituit uzina de utilaj chimic. Constatînd faptul că se propune amplasarea acestui obiectiv pe terenuri fertile, cu mult în afara orașului, secretarul general al partidului a criticat sever această tendință care scoate din circuitul producției agricole mari suprafețe. Chiar în timpul vizitei, după ce i s-a prezentat stadiul construcției la noua fabrică de amoniac, tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat, ca o posibilă variantă, amplasarea uzinei de utilaj chimic în apropierea instalației de sinteză, pe un teren inutilizabil pentru agricultură. În încheierea vizitei de la Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele, tovarășul Nicolae Ceaușescu

a cerut conducerii acestei unități, constructorilor să ia măsuri pentru sistematizarea drumurilor interioare, pentru reducerea numărului lor la strictul necesar, pentru a se asigura astfel o utilizare cît mai eficientă a spațiului afectat construcțiilor industriale.

În ziua de 18 iunie a.c. tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu și alți tovarăși din conducerea partidului și statului, au vizitat întreprinderea chimică «Sinteza» din Oradea.

În cursul întîlnirii cu chimiști, proiectanți, cercetători, cu cadre din conducerea centralei de specialitate s-a reliefat preocuparea existentă pentru sporirea gamei bunurilor de larg consum — care ocupă un loc important în nomenclatorul unității. În prezent se realizează 450 sortimente de medicamente, insecticide, pigmenți și altele și se preconizează ca numărul acestora să depășească 640 la sfîrșitul actualului cincinal.

La întreprinderea chimică „Sinteza"—Oradea

O atenție deosebită se acordă producerii unui număr sporit de pesticide pentru nevoile agriculturii. În context se arată că toate produsele realizate aici au la bază tehnologii moderne, de mare eficiență, elaborate și perfecționate în cadrul Institutului central de cercetări chimice. Colaborarea dintre întreprinderea «Sinteza» și institutul de cercetări de profil este deosebit de strînsă, în acest sens relevîndu-se că toate dezvoltările prevăzute aici în acest cincinal se fac pe baza tehnologiilor și instalațiilor proiectate de specialiștii institutului amintit.

În acest cadru, acad. doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice, s-a interesat despre modul de aplicare a unor programe de cercetare în întreprindere, în special de stadiul de execuție a unei instalații de pesticide ce va intra în curînd în funcțiune.

În cadrul discuției cu specialiștii, secretarul general al partidului a apreciat calitatea produselor obținute aici, felul armonios de integrare a cercetării și producției și a pus întrebări cu privire la preocupările de valorificare a materiilor prime indigene. Gazdele au arătat că pe baza rezultatelor obținute în compartimentele de cercetare, anul acesta se va încheia asimilarea întregii game de materii prime și auxiliare necesare producției, așa încît, începînd cu anul viitor, cheltuielile valutare la acest capitol vor fi eliminate.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a felicitat călduros întregul colectiv de muncă al întreprinderii, pe cercetătorii și proiectanții care au contribuit la obținerea acestor frumoase rezultate și le-a urat succese și pe mai departe.

Sub toate aspectele, vizitele de lucru ale tovarășului Nicolae Ceaușescu în județele Teleorman, Cluj și Bihor s-au dovedit deosebit de rodnice, înscriindu-se, prin concluziile desprinse, prin indicațiile și recomandările secretarului general al partidului, ca momente de referință în evoluția acestor județe în anii cincinalului revoluției tehnico-științifice. În același timp, prin momentele sale bogate în semnificații, vizitele de lucru au demonstrat voința unanimă a oamenilor muncii de a transpune exemplar în viață Programul partidului și hotărîrile Congresului al XI-lea al partidului, asigurînd astfel continua înflorire a patriei, a vieții materiale și spirituale a întregului nostru popor.

ALEXANDRU KÖVENDI
ANDREI BODOR
ALICE DEÉSY
DORIN BREAZU

Steroizi. II. Deshidratarea 17-hidroxisteroizilor din seria pregnanică*

D.C. 547.92

A dehydration method of 17-hydroxysteroids from the pregnanic class taking place under very mild conditions, in the presence of a catalytical quantity of semicarbazide hydrochlorate is presented. The extension of the reaction to compounds containing the acetoxy group has not been successful since the steric effect of this group prevents both the semicarbazonation and the scission of semicarbazone to cetone in position 20. Some changes introduced into the dehydration variant suggested by Wendler increase the anhydroderivate yield and facilitate the isolation of the product.

Introducerea dublei legături în ciclul C al corticosteroizilor în poziţiile 16,17 prezintă o importanţă deosebită în prepararea 16α, 17 α-dihidroxiderivaţilor biologic activi. În cursul lucrărilor efectuate de autori pentru sintetizarea acestor compuşi s-a observat o reacţie de deshidratare a 17-hidroxisteroizilor din clasa pregnanică, care decurge în condiţii catalitice. Astfel, pregn-5-en-3β,17α-diol-20-on-3β-acetatul (I) în prezenţa unei cantităţi minime de clorhidrat de semicarbazidă, în mediu de acid acetic, la un raport molar de $0{,}89 \cdot 10^{-3}$ moli clorhidrat de semicarbazidă $2{,}65 \cdot 10^{-3}$ moli substanţă I, rezultă cu un randament de izolare de 60—65% pregna-5,16-dien-3β-ol-20-on-3β-acetatul (V). Se precizează că reacţia se realizează numai în prezenţa semicarbazidei; la utilizarea clorhidratului de hidroxilamină, a acethidrazinei, a carbetoxihidrazinei, a fenilhidrazinei, a acidului clorhidric sau a clorurii de amoniu în cantităţi catalitice nu a rezultat derivatul deshidratat. Mecanismul posibil implică o fază de transsemicarbazonare, adică reacţia decurge prin formarea semicarbazonei, urmată de deshidratarea propriu-zisă, desemicarbazonare, legarea semicarbazidei eliberate la o altă moleculă de steroid şi repetarea acestei succesiuni de reacţie.

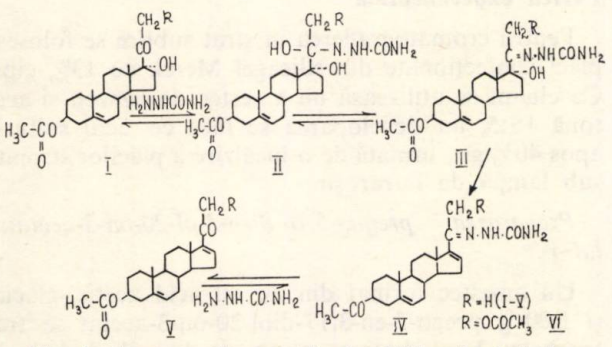


Fig. 1. Secvenţa de reacţii şi echilibre la deshidratarea pregn-5-en-3β,17α-diol-20-on-3β-acetatului

Mediul anhidru nu este o condiţie absolut necesară pentru reacţie, deoarece practic acelaşi randament se poate realiza şi în prezenţa a 5—10% apă.

Se pune problema dacă această metodă are aplicabilitate şi la compuşii 21-acetoxilaţi corespunzători. Efectuînd deshidratarea la substanţa pregn-5-en-3β, 17α, 21-trihidroxi-20-on-3β, 21-diacetat (VI) se întîmpină dificultăţi în obţinerea unui randament de izolare corespunzător. Curba de extincţie în UV a produsului obţinut reprezintă două maxime distincte, şi anume la 240 nm, respectiv în domeniul 260—280 nm. Pregnentriolondiacetatul VI, din cauza lipsei unei conjugări, nu are o extincţie maximă în domeniul 220—320 nm. Maximul observat la 240 nm aparţine substanţei deshidratate cu cetona din poziţia 20 liberă, iar extincţia între 260 şi 280 nm dovedeşte prezenţa printre produşii de reacţie a compusului deshidratat, dar cu cetona protejată sub formă de semicarbazonă

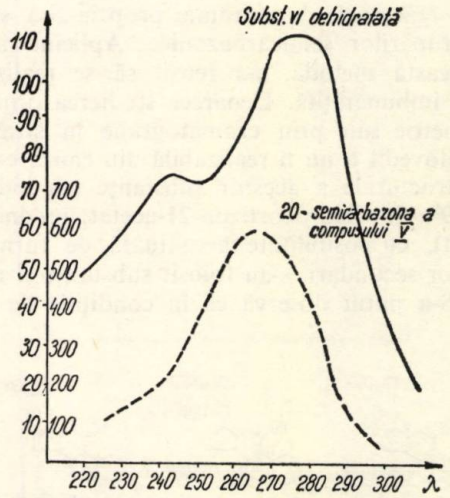


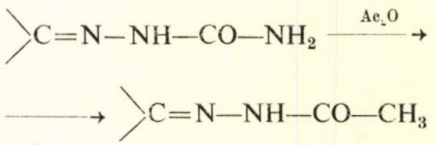
Fig. 2. Spectrul în UV al compusului VI deshidratat —— comparat cu 20-semicarbazona pregnadienolon-3β-acetatului ———. Scara extincţiilor de la 100 pînă la 700 nm.

* Nota I a apărut în Revista de chimie, 25, nr. 9, 1975, p. 699

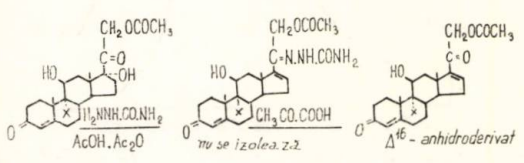
(IV). O comportare analogă se observă şi la 20-semicarbazona a pregnadienolon-3β-acetatului care prezintă un maxim pronunţat în acest domeniu (fig. 2). Maximul dintre 260 şi 280 nm este mai accentuaat decît acela observat la 240 nm. Studiul cromatografic în strat subţire, efectuat paralel cu studiul spectral, relevă comportarea diferită a substanţei VI faţă de I, în aceleaşi condiţii de reacţie. Substanţa VI nu se deshidratează aşa de uşor ca I, studiul cromatografic relevînd că majoritatea pregnentriolon-3β-acetatului a rămas neschimbată, pe cînd compusul I în decurs de două ore practic dispare. Cele două vîrfuri în spectrul în UV se referă numai la aceeaşi fracţiune a substanţei VI care a suferit deshidratarea. Autorii explică această comportare prin blocarea semicarbazidei prezente într-o cantitate mică la intermediarul IV (cu λ_{max} = 260—280 nm), care se desemicarbazonează foarte greu, deci succesiunea prezentată la figura 1 nu mai are loc. Este foarte probabil ca prezenţa 21-acetatului să împiedice printr-un efect steric atît formarea, cît, mai ales în cazul de faţă, scindarea semicarbazonei din IV.

La 17-hidroxiderivaţii din seria pregnanică, care conţin şi o grupare cetonică conjugată la C_3, utilizarea acestei metode nu a dat rezultate. În general, formarea semicarbazonei la C_3 decurge cu o viteză mai mare decît la C_{20} (constatare valabilă numai pentru compuşi 21-acetoxilaţi), deci 1 mol clorhidrat de semicarbazidă se consumă pentru formarea 3-monosemicarbazonei, iar pentru deshidratare ar fi necesară o cantitate ceva mai mare de 1 mol. Pe baza rezultatelor obţinute la pregnentriolon-triacetat se poate deduce că realizarea unui randament bun la aceşti compuşi cu două grupări cetonice şi o grupare acetoxi în poziţia 21 este practic imposibilă. Această constatare s-a confirmat, încercînd deshidratarea cu cantităţi catalitice de clorhidrat de semicarbazidă.

W e n d l e r, T a u b şi S l a t e s [1, 2, 3] au introdus dubla legătură 16,17 la 21-acetoxi-3,20-diceto-17-hidroxipregnen-derivaţi, utilizînd următoarea secvenţă de reacţii: prepararea 3,20-bisemicarbazonei, reacţia de deshidratare propriu-zisă şi scindarea grupărilor semicarbazonice. Aplicînd în linii mari această metodă, s-a reuşit să se realizeze o variantă îmbunătăţită. Deoarece studierea prin spectrofotometrie sau prin cromatografie în strat subţire s-a dovedit a nu fi realizabilă din cauza complexităţii structurale a acestor substanţe (ca hidrocortizona, 9-α-fluorhidrocortizon-21-acetat, prednisolon-21-acetat), cu posibilitate accentuată de formare a produşilor secundari, s-au folosit substanţe şi reacţii-model. S-a putut observa că în condiţiile de deshidratare indicate de T a u b şi W e n d l e r, în prezenţa acidului acetic şi a anhidridei acetice, semicarbazona cholestenonei se transformă în acethidrazona corespunzătoare, dovedită prin identificarea produsului reacţiei cu ajutorul cromatografiei în strat subţire:



Această transformare are influenţă asupra eliminării 17-hidroxidului terţiar, fapt observat experimental la pregn-5-en-3β,17α-diol-20-on-3β-acetat, care sub formă de 20-semicarbazonă elimină mai uşor hidroxidul terţiar decît 20-acethidrazona. Din cele menţionate rezultă că condiţiile de reacţie trebuie să fie alese în aşa fel încît formarea acethidrazonei să fie suprimată. La deshidratarea hidrocortizon-21-acetatului, prin adăugarea în porţiuni mici şi prelungit a anhidridei acetice, reducîndu-se similar cantitatea de anhidridă, se evită transformarea în acethidrazonă a semicarbazonei şi, implicit, oprirea reacţiei (fig. 3). În varianta care se propune cele trei reacţii distincte ale metodei Wendler sînt unite, ele decurgînd într-o singură fază, fără izolarea intermediarilor. Condiţiile de reacţie sînt mai blînde decît cele descrise de Wendler, din care cauză s-a observat că şi proporţia produşilor secundari este mai redusă. Folosirea unui mediu anhidru este absolut necesară pentru a se evita hidroliza 21-acetatului, care în condiţiile de reacţie ar decurge foarte uşor, eliberîndu-se gruparea hidroxilică liberă, uşor degradabilă. O altă îmbunătăţire faţă de metodele cunoscute constă în izolarea relativ uşoară a produsului reacţiei, deoarece nu se utilizează cromatografierea pe coloană, ci datorită condiţiilor mai blînde este posibilă o simplă filtrare pe oxid de aluminiu, reţinîndu-se majoritatea produselor, care se cristalizează foarte greu. Realizarea unui randament mai bun decît cele cunoscute în literatură — considerînd acele metode care folosesc pentru protejare clorhidrat de semicarbazidă — se referă la compuşii care conţin şi o grupare hidroxilică sau cetonică în poziţia 11. La compuşii unde nu apare hidroxidul sau cetona în această poziţie, deshidratarea şi în varianta lui W e n d l e r se realizează cu randamente bune.



X = H (hidrocortizon-21-acetat)
X = F (9-α-fluorhidrocortizon-21-acetat)

Fig. 3. Deshidratarea hidrocortizon-21-acetatului într-o singură treaptă.

Partea experimentală

Pentru cromatografierea în strat subţire se folosesc plăci confecţionate din silicagel Merck cu 13% gips. Ca eluant se utilizează un amestec de benzen şi acetonă 15:5, iar developarea se face cu acid sulfuric apos 40% gr., urmată de o încălzire a plăcilor stropite sub lampă de infraroşu.

Prepararea pregna-5,16-dien-3-ol-20-on-3-acetatului V.

Un amestec format din 30 ml acid acetic glacial şi 1,00 g pregn-5-en-3,17-diol-20-on-3-acetat se tratează cu 2 ml dintr-o soluţie de 1 g clorhidrat de semicarbazidă în 20 ml apă. Soluţia formată se ţine la 80°C temperatură interioară, timp de două ore apoi o noapte la temperatura camerei, după care

se toarnă peste un amestec de apă şi gheaţă. Precipitatul depus se filtrează, se spală cu apă şi se usucă. După uscare se obţin 0,88 g, din care prin recristalizare din 8 ml metanol, se obţin 0,57—0,40 g substanţă cu p.t. = 168—169°C.

În cazul pregn-5-en-3β,17α-21-triol-20-on-3β-21-diacetatului, în condiţii similare, majoritatea substanţei de pornire a rămas neschimbată, numai o mică parte s-a transformat în Δ^{16}-derivat, respectiv în semicarbazona corespunzătoare, produşi decelaţi prin analiză spectrală în UV, respectiv pe placă cromatografică.

Prepararea $\Delta^{4,16}$-pregnadien-3,20-dion-11β,17α,-21-trihidroxi-21-acetatului (deshidratarea hidrocortizon-21-acetatului).

La un amestec format din 10 g hidrocortizon-21-acetat ($2,5 \cdot 10^{-2}$ moli) în 100 ml acid acetic, se adaugă 10 ml ($8,9 \cdot 10^{-2}$ moli) clorhidrat de semicarbazidă şi 5 ml piridină. Amestecul se încălzeşte sub agitare la 70—80°C şi se ţine la această temperatură timp de două ore, după care, în porţiuni mici, timp de 5 ore, se adaugă 10 ml ($9,8 \cdot 10^{-2}$ moli) anhidridă acetică. În acest interval atît agitarea, cît şi temperatura interioară se menţin constante (70—80°C). Apoi soluţia se răceşte la 30°C şi sub agitare se adaugă un amestec format din 40 ml acid piruvic 50% şi 80 ml apă. Soluţia se încălzeşte la 60°C, se ţine la această temperatură timp de o oră, iar peste noapte la temperatura camerei. A doua zi se diluează cu 800 ml apă şi se extrage cu cloroform în porţiuni de cîte 150 ml, respectiv 50 ml. Soluţiile cloroformice unite se trec peste un strat de oxid de aluminiu Brockman II—III (30 g) şi soluţiile parţial decolorate se evaporă în vid. Reziduul rămas se tratează cu 20—25 ml metanol apos 75%, la temperatura de 0—5°C, timp de 15—20 ore. Substanţa solidă depusă se filtrează, se mai spală cu încă 5—10 ml metanol apos şi se usucă. Se obţin 4,1—4,2 g cu p.t. = 143—145°C [4].

Similar, din 9,6 g prednisolon-21-acetat se obţin 3,6—3,8 g anhidroderivat, iar din 10 g 9-α-fluorhidrocortizon-21-acetat-4,1gΔ^{16}-derivat cu p.t. = = 180—185°C. [4]

Bibliografie

1. Taub, D. şi Wendler, L. Brevet S.U.A. 2942012 C.A. 54, 1960, p. 19771
2. Slates, H. L. şi Wendler, L. Brevet R.F.G. 1128425, C.A. 58, 1963, p. 10 273
3. Wendler, L. J. Org. Chem. 22, 1957, p. 498
4. Salce, L., Hazen, G., Schoenewadt, E. J. Org. Chem. 35, 1970, p. 1678

* * *

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A PREGNAN-6-α-, 17-α-DIOL-3,20-DIONEI

BREVET R.S.R. NR. 59656

Se descrie un procedeu de preparare a pregnan-6-α,17-α-diol-3,20-dionei din acetoxisteroide, care constă în aceea că se aduce în reacţie 1 mol de 17,20-oxido-3α, 6α, 20-triacetoxipregnon dizolvat în metanol cu 3,5 moli hidroxid de sodiu în soluţie metanolică apoasă, la temperatura de 30—35°C, apoi amestecul de reacţie se tratează cu 1,84 moli acid sulfuric în soluţie apoasă, la temperatura de 15°C. În continuare produsul de reacţie se supune unei oxidări selective, fără izolarea prealabilă a acestuia. Produsul este utilizat ca intermediar în sinteza 17α — acetoxiprogesteronei. Procedeul prezintă avantajul că asigură obţinerea unui produs cu puritate avansată, care poate fi utilizat direct la sinteză.

Dosar nr. 69.642
Data înregistrării: 20.11.1970 Int. Cl.: C 07 C 167/00
Data publicării: 30.11.1975 Cl.: 12 o, 25/04
Autori: Titular:
Dr. Ottmar Carol Mantsch Întreprinderea de medicamente «Terapia» — Cluj-Napoca
Chim. Nicolae Ştefan Bodor

METODĂ DE DIZOLVARE A PROBELOR DE TRIOXID DE CROM ÎN SCOPURI ANALITICE, FOLOSIND AMESTECURI DE ACIZI

BREVET R.S.R. NR. 59591

Invenţia se referă la o metodă de dizolvare a probelor de trioxid de crom în scopuri analitice, folosind un amestec de acizi, caracterizat prin aceea că proba se încălzeşte la circa 300°C, timp de 25 min, cu un amestec format din H_2SO_4 concentrat, $HClO_3$ concentrat şi apă, în proporţie de 20:5:15 părţi în volum.

Avantajele metodei sînt următoarele:

— se foloseşte pentru trecerea în soluţie a Cr_2O_3 o cantitate mică de reactivi;

— dezagregarea se poate face în pahar de sticlă obişnuită;

— durata dezagregării este de numai 25 min;

— amestecul respectiv de acizi permite trecerea în soluţie şi a altor compuşi: fier, zinc, sodiu, potasiu, mangan, magneziu etc.;

— se pot face în probă dozări de urme metalice cu ajutorul metodei spectrometriei de absorbţie atomică.

Dosar nr. 66994
Data înregistrării: 24.05.1971 Int. cl.: G 01 N 31/00
Data publicării: 30.11.1975 Cl.: 42 1, 3/01
Autori: Titular:
Fiz. Gheorghe Alexandru Combinatul petrochimic — Borzeşti,
Octavian Toma

MARIA GIURGINCA
AURELIA MEGHEA
GHEORGHE IVAN

Influența substituenților și a solvenților asupra spectrelor electronice ale unor *p*-fenilendiamine substituite la azot

D.C. 547.582.6.

The electronic spectra of some derivates of *p*-phenylendiamine substituted in both nitrogen atoms have been recorded and the effect of the substitute has been studied. A good correlation with the results of the calculus performed by the HMO-ω method has been obtained. The influence of the solvents on the displacement of the bands characteristic to the transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ has been studied and a quantitative correlation was found on the basis of Brownstein's relation.

În regiunea ultravioletă a spectrului de absorbție, benzenul prezintă trei benzi, și anume:

— banda „secundară" [1] de 256 nm, corespunzătoare tranziției interzise $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ($^1A \rightarrow {}^1L_b$) [2], denumită și banda B [3];

— banda „primară" de la 203 nm, corespunzătoare tranziției interzise $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u} \rightarrow (^1A \rightarrow {}^1L_a)$, denumită și banda K;

— banda a „2-a primară" la 180 nm, corespunzătoare tranziției dublu degenerate $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2u}$, denumită banda ^1B, vizibilă numai în fază de vapori.

Aceste benzi suferă modificări la introducerea diferiților substituenți în nucleul benzenic. Cînd substituentul conține o pereche de electroni neparticipanți, de exemplu grupa $-\ddot{N}H_2$, ea intervine în sistemul electronic al ciclului aromatic prin efecte de rezonanță și inductiv; acestea se reflectă printr-o deplasare batocromă a benzilor de la 203 și 254 nm, ultima fiind însoțită și de o creștere a intensității.

Introducerea celui de-al doilea substituent, în funcție de natura și poziția sa pe inelul benzenic, poate avea o influență mai mult sau mai puțin pronunțată asupra intensității și poziției benzilor de absorbție, acestor aspecte fiindu-le consacrate o serie de cercetări [1, 4, 5]. Introducerea a doi substituenți de același fel în poziția para, două grupe $-\ddot{N}H_2$ avînd electroni neparticipanți capabili să interacționeze cu electronii π ai nucleului benzenic, duce la o deplasare batocromă a benzilor ^1L_a și ^1L_b, însoțită de o intensificare a absorbției. Într-un studiu despre arilamine și derivații lor substituiți la azot, Grammaticakis [6] a abordat și compușii *o*-, *m*- și *p*-fenilendiaminei pe care i-a comparat cu anilina sub aspectul deplasării benzilor spectrale, iar Pawlowski într-o lucrare asupra aminelor aromatice [7] a calculat absorbtivitățile molare ale fenilendiaminelor în cîțiva solvenți uzuali. În alte lucrări au fost prezentate determinări ale constantelor de disociere din spectrele electronice ale fenilendiaminelor [8], ale influenței *p*H-ului asupra spectrelor diaminelor aromatice [9].

Această lucrare cuprinde rezultatele cercetărilor întreprinse în scopul de a extinde cunoștințele existente referitoare la spectrul electronic al *p*-fenilendiaminei la derivații ei substituiți la azot, sub aspectul influenței solventului asupra deplasării benzilor caracteristice tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ (^1L_a) și $n \rightarrow \pi^*$ (^1L_b), precum și al influenței exercitate de substituent.

Partea experimentală

Substanțele folosite în acest studiu (tabelul 1) au fost de puritate p.a. sau purificate în laboratorul nostru; proba A^{14} s-a examinat sub forma amestecului de izomeri neseparați. Solvenții folosiți au fost, de regulă, de puritate spectrală, iar cînd a fost nevoie să se utilizeze solvenți de calitate p.a. aceștia au fost verificați pentru a nu conține impurități care ar putea interfera în spectru, în zona explorată.

Soluțiile de bază folosite pentru înregistrarea spectrelor au avut concentrația de 10^{-3}M. (0,2—1,0 g.dm^{-3}). Din soluția de bază au fost pregătite soluții cu concentrații corespunzătoare pentru obținerea tuturor datelor.

Spectrele au fost înregistrate pe un aparat Specord UV-VIS (produs de VEB Carl Zeiss, R.D.G.) explorîndu-se domeniul 200—350 nm.

Influența substituentului

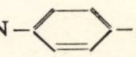
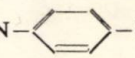
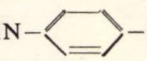
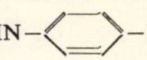
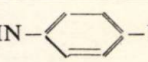
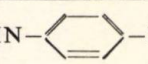
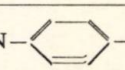
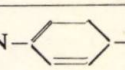
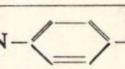
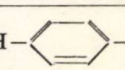
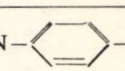
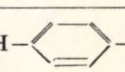
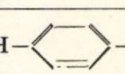
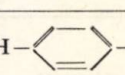
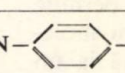
Structural, substanțele studiate conțin două grupări distincte:

—cromoforul, constituit de inelul benzenic care provoacă o absorbție atribuită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ (^1L_a);

— auxocromul, constituit de grupele $-NH_2$ și $-NHR$ (R fiind un substituent alchil sau aril) care au electroni neparticipanți capabili să interacționeze cu electronii π ai inelului benzenic, provocînd modificări ale caracteristicilor de absorbție ale cromoforului; acestei interacțiuni îi este atribuită tranziția $n \rightarrow \pi^*$ (^1L_b).

Tabelul 1

DERIVAŢII STUDIAŢI AI *p*-FENILENDIAMINEI

A 1	
A 2	
A 3	
A 4	
A 5	
A 6	
A 7	
A 8	
A 9	
A 10	
A 11	
A 12	
A 13	
A 14	
A 15	

Tabelul 2

MODIFICĂRI ÎN SPECTRUL BENZENULUI LA INTRODUCEREA GRUPELOR AMINO

Tipul benzii / Substanţa	L_a (nm)	L_b (nm)	$\Delta\lambda$ pe L_a	$\Delta\lambda$ pe L_b
Benzen	203 (7400)	256 (200)	—	—
Anilină	230 (8600)	280 (1430)	27	26
p-Fenilendiamină	245 (9250)	310 (2500)	42	54

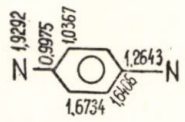
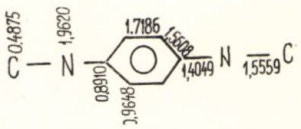
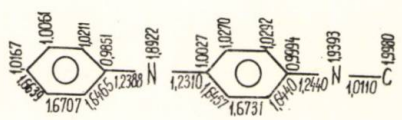
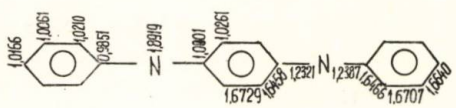
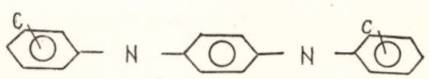
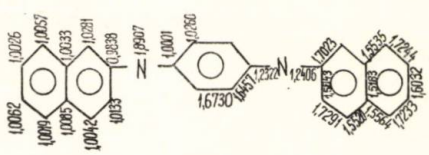
Modificările apărute în spectrul de absorbţie al cromoforului (nucleul benzenic) au fost puse în evidenţă prin compararea spectrelor electronice ale benzenului, anilinei şi *p*-fenilendiaminei şi sînt prezentate în tabelul 2.

Din punctul de vedere al substituenţilor de la atomul de azot, seria studiată de derivaţi ai *p*-fenilendiaminei se poate împărţi în trei grupe: cu substituenţi alchil la ambii atomi de azot, cu substituenţi aril la ambii atomi de azot şi cu substituent alchil la unul dintre atomii de azot, iar la celălalt atom de azot cu substituent aril.

Pentru identificarea tranziţiilor electronice s-a aplicat un program de calcul elaborat de Gund şi Williams (University of Massachusetts, S.U.A.).

Tabelul 3

COMPARAREA DATELOR CALCULATE CU DATELE EXPERIMENTALE

Date calculate		Date experimentale	
Diagrama moleculară	Banda $\pi \rightarrow \pi^*$ 2, nm	simbolurile aminelor	banda $\pi \rightarrow \pi^*$ λ, nm
	240	A_1	245
	255	A_2 A_3 A_4 A_5 A_6 A_7 A_8	255 253 265 265 259 262 263
	244	A_9 A_{10} A_{11} A_{12}	247 248 247 244
	245	A_{13}	244
	246—248	A_{14}	243
	300	A_{15}	277

Acest program, scris în limbaj Fortran IV, permite calcularea prin metoda HMO—ω a structurii moleculelor heteroatomice conducînd iterarea pînă la un nivel de autoconsistență prescris. Plecînd de la parametrii recomandați /9a/ pentru heteroatomi și grupa metil, programul a fost rulat pe un calculator IBM 340, obținîndu-se ordinele de legătură, densitățile de sarcini și nivelele energetice pe baza cărora s-a dedus lungimea de undă corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. Aceste date, împreună cu lungimile de undă determinate experimental pentru seria A_1—A_{15} studiată, sînt cuprinse în tabelul 3.

Din literatură sînt cunoscute rezultatele unor calcule făcute prin metoda Hückel [11] și Pariser-Parr-Popple [9, 12] numai pentru *p*-fenilendiamina nesubstituită și compararea lor (tabelul 4) arată că sînt sensibil apropiate de rezultatele obținute pentru aceeași structură în această lucrare.

Pe marginea datelor experimentale și a rezultatelor calculelor prezentate în tabelele 5 și 6 este necesar să se facă unele considerații.

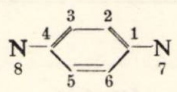
a. În seria *p*-fenilendiaminelor cu substituenți alchil simetrici, apare ca o caracteristică comună deplasarea batocromă a ambelor benzi ^1L_a și ^1L_b. Creșterea catenei substituentului influențează deplasarea batocromă a benzilor într-o manieră corelabilă cu efectul lor inductiv. Radicalul metil provoacă o deplasare mai mare atribuită efectului de hiperconjugare introdus de această grupă. Substituenții alchilici cu catenă lungă (A_3 și A_4) au în spectrul electronic absorbții la lungimi de undă mai mari și de intensitate crescută. Această deplasare batocromă poate fi atribuită creșterii polarității moleculei substituenților. În cazul substituenților alchilici ramificați (A_5—A_8) se pun în evidență două aspecte, și anume:

— comparîndu-le cu *p*-fenilendiamina nesubstituită se observă o deplasare batocromă;

— comparîndu-le cu *p*-fenilendiaminele substituite cu alchili liniari, se poate observa o ușoară tendință hipsocromă datorită, probabil, unui efect steric.

Tabelul 4

COMPARAREA DATELOR CALCULATE CU DATELE DIN LITERATURĂ

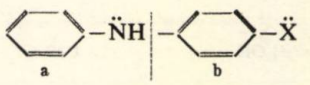


	[11]	[9]	[12]	Prezenta lucrare
Metoda de calcul	LC AO-MO	PPP	PPP	HMO-ω
Calculat pe $\pi \rightarrow \pi^*$	280	247	239	240
Măsurat pe $\pi \rightarrow \pi^*$	—	242	244	245
Ordine de legătură				
12	1,62	—	1,616	1,6406
23	1,68	—	1,679	1,6734
17	1,36	—	1,365	1,2643
Densitatea de sarcină				
11	0,99		−0,0481	0,9975
22	1,07		−0,0470	1,0367
77	1,886		−0,1421	1,9292

b. În seria compușilor conținînd un substituent alchil și altul aril (A_9—A_{12}), substituentul aromatic a fost întotdeauna grupa fenil, iar substituenții alifatici au avut întotdeauna structură ramificată. În acești compuși, cromoforul s-a dublat practic, astfel că natura benzilor de absorbție se modifică față de compușii anteriori. Prima bandă de absorbție de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ se menține la o poziție identică cu banda echivalentă observată la *p*-fenilendiamina nesubstituită; cea de-a doua bandă prezintă o deplasare hipsocromă și o creștere considerabilă a intensității, datorită extinderii sistemului conjugat.

Aminele din această grupă pot fi mai bine caracterizate dacă sînt privite și ca derivați ai difenilaminei și în această ideie ele sînt grupate în tabelul 7. Molecula difenilaminei este de tipul C_6H_5—X—C_6H_5, adică formată de doi cromofori uniți printr-o punte. În prezent nu există un consens general în interpretarea mecanismului de transmitere prin punte a influenței celor doi cromofori. Astfel, S v e r d l o v a [10], făcînd comparația cu anilina, a arătat că introducerea celui de-al doilea substituent fenil la atomul cu perechea de electroni neparticipanți nu provoacă o deplasare a benzilor, ci doar o creștere a intensității benzii. Acest efect a fost pus pe seama hibridizării perechii de electroni neparticipanți și a faptului că ciclurile benzenice sînt în planuri diferite, conjugarea realizîndu-se prin intermediul orbitalului hibridizat.

Derivații de difenilamină pot fi imaginați după Ț e h a n s k i [13] ca sisteme rezultante din doi cromofori (a și b) mai mult sau mai puțin independenți:



(1)

unde $\ddot{X}$ este un donor de electroni (aici grupa —NHR, R fiind alchil sau aril). Introducerea în poziția para a nucleului (b) a unui substituent donor de electroni ar trebui să ducă la apariția unui efect inductiv și mezomer asupra fragmentului (a), ceea ce ar duce la o deplasare batocromă a tranziției specifice:

$$\pi \rightarrow \pi^* \text{ plus } \Phi_a \rightarrow \Phi_a^* \qquad (2)$$

precum și a tranziției:

$$\Phi_b \rightarrow \Phi_b^* \qquad (3)$$

Banda corespunzătoare tranziției formulate în relația (2) rezultă prin adiționarea celor două tranziții și extinderea pe întregul sistem (inclusiv puntea), ceea ce face ca ea să apară la o lungime de undă mai mare decît banda corespunzătoare tranziției ${}_b\Phi \rightarrow \Phi_b^*$. Într-adevăr, pentru donorul de tipul —NHAlchil deplasarea batocromă a benzii de la lungimea mică de undă este evidentă, în timp ce pentru substituentul de tip —NHAril deplasarea apare la banda de la lungime mare de undă. Efectul inductiv al grupelor alchil produce o intensificare a conjugării în nucleul (a), avînd drept consecință deplasarea benzii integrale spre lungimi de undă mai mici decît în cazul cînd R reprezintă un substituent aromatic. Acest efect inductiv este însoțit și de un efect steric care presupune modificarea unghiului Φ_a—N—Φ_b, mai mare în cazul substituției cu —Φ_b—NHAlchil.

c. Discuția purtată pentru structura de difenilamină la paragraful b) poate fi valabilă și pentru aminele A_{13} și A_{14}, cu ambii substituenți aril la atomii de azot ai *p*-fenilendiaminei. Față de A13, amina A_{14} arată că alchilarea nucleelor aromatice ale substituenților poate introduce un efect (inductiv sau steric).

În spectrul compusului A_{15} au fost puse în evidență trei benzi. Banda de la lungimea de undă cea mai mică poate fi atribuită unei tranziții din nucleul benzenic, de tip $\Phi_b \rightarrow \Phi_b^*$, iar banda de la lungimea de undă mare — unei tranziții integrale de tipul prezentat în relația (2) (Φ_a se referă la grupul naftil). Banda de la 277 nm poate fi atribuită nucleului naftalinic, deoarece ea apare și în alți derivați ai naftalinei, de exemplu la fenil-2-naftilamină. Față de *p*-fenilendiamină (A_1), compusul (A_{15}) prezintă o ușoară deplasare batocromă a benzii ^1L_a și una ceva mai puternică a benzii ^1L_b, ceea ce corespunde unei absorbții integrale datorită unui efect mezomer extins între ciclul benzenic și nucleul naftalinic, cuprinzînd și atomul de azot ce realizează puntea.

Discuțiile prezentate în paragrafele a), b) și c) asupra influenței substituenților se bazează pe măsurătorile spectroscopice făcute în soluții etanolice.

Tabelul 5

PRINCIPALELE CARACTERISTICI SPECTRALE ALE SUBSTANȚELOR STUDIATE (LUNGIMEA DE UNDĂ λ_{max} (nm) ȘI COEFICIENTUL MOLAR DE EXTINCȚIE ε ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Proba	Solvenți											
	C_2H_5OH		$CHCl_3$		C_6H_6		C_7H_{16}		Eter etilic		Dioxan	
	L_a/ε	L_b/ε	L_a/ε	L_b/ε	L_a/ε	L_b/ε	L_a/ε	L_b/ε	L_a/ε	L_b/ε	L_a/ε	L_b/ε
A_1	245 (9250)	310 (2500)	—	315 (2096)	—	320 (2700)	—	—	260 (4300)	328 (1700)	260 (7000)	325 (2600)
A_2	255 (12300)	317 (3000)	250 (29000)	328 (2200)	—	329 (3100)	258 (11066)	326 (2166)	263 (19000)	328 (4250)	266 (13000)	312 (5400)
A_3	253 (9866)	317 (2700)	—	324 (1050)	—	336 (4700)	244 (13100) (16320) 258 (23420) 261 (16320)	328 (2340)	260 (25000)	335 (5500)	262 (26000)	333 (1500)
A_4	265 (12400)	350 (6000)	257 (11230)	345 (6330)	—	339 (6540)	260 (9000)	339 (5100)	—	—	—	—
A_5	265 (14700)	347 (7700)	265 (11800)	350 (8100)	—	345 (7700)	259 (9200)	339 (6500)	263 (10000)	345 (4400)	265 (4660)	345 (2030)
A_6	259 (15900)	350 (3000)	261 (14290)	330 (4180)	—	—	263 (16150)	333 (2790)	265 (26000)	333 (2300)	266 (20000)	340 (1700)
A_7	262 (10200)	350 (5000)	263 (10750)	350 (5900)	—	345 (5500)	261 (7500)	342 (3200)	263 (33000)	340 (7270)	262 (25440)	345 (4550)
A_8	263 (14200)	335 (3600)	264 (12000)	342 (3750)	—	345 (3900)	—	339 (3900)	265 (14400)	340 (1870)	265 (18700)	342 (2610)
A_9	247 (7100)	292 (19000)	—	289 (15000)	—	294 (15500)	250 (10000)	289 (16900)	—	290 (3900)	—	287 (4100)
A_{10}	248 (8000)	292 (18100)	—	290 (15500)	—	294 (15800)	244 (800)	289 (12300)	—	295 (2700)	—	—
A_{11}	247 (8790)	291 (16000)	—	294 (13700)	—	294 (15000)	257 (8850)	289 (12400)	—	295 (10000)	255 (4800)	285 (8000)
A_{12}	244 (8300)	292 (21500)	—	290 (17000)	—	290 (16100)	247 (9700)	289 (15800)	—	290 (3000)	—	290 (31660)
A_{13}	244 (9700)	303 (25800)	—	306 (24670)	—	305 (21700)	—	—	—	300 (3000)	—	300 (28300)
A_{14}	243 (39,40)	301 (88,70)	—	301 (84,85)	—	301 (87,5)	—	—	—	300 (13,0)	—	298
A_{15}	247 (26600) 277 (19500)	326 (28100)	276 (28570)	326 (30800)	—	—	—	—	280 (1000)	323 (17000)	250 (14000) 282 (7100)	325 (11000)

* Pentru substanța A_{14} s-a calculat coeficientul specific de extincție

Influența solventului

Pentru a se studia influența solvenților asupra spectrelor electronice ale derivaților *p*-fenilendiaminei, s-au înregistrat spectrele în ultraviolet folosind solvenți cu constante dielectrice diferite, rezultatele fiind date în tabelul 5. Solvenții sînt de polarități diferite și manifestă o capacitate diferită de a forma legături de hidrogen. Față de diferiții solvenți folosiți și solubilitatea substanțelor studiate este diferită: s-au dizolvat ușor în toți solvenții, mai puțin în heptan, în care *p*-fenilendiamina și derivații ei cu doi substituenți aril sînt greu solubili.

Tabelul 6

INFLUENŢA SUBSTITUENŢILOR ASUPRA DEPLASĂRII BENZILOR
Δλ, nm

Proba	Δλ		Proba	Δλ	
	^1L_a	^1L_b		^1L_a	^1L_b
A_2	+10	+7	A_9	+2	−18
A_3	+8	+7	A_{10}	+3	−18
A_4	+20	+40	A_{11}	+2	−19
A_5	+20	+37	A_{12}	−1	−18
A_6	+14	+40	A_{13}	−1	−7
A_7	+17	+40	A_{14}	−2	−9
A_8	+18	+25	A_{15}	+2	+16

Tabelul 7

COMPARAREA LUNGIMILOR DE UNDĂ λ_{max} (nm) PENTRU UNII DERIVAŢI AI *p*-FENILENDIAMINEI CU DIFENILAMINA

Substanţa	^1L_a	^1L_b
$H_2N-\Phi-NH_2$	245	310
$\Phi-HN-\Phi-NH-$Alchil	247	292
$\Phi-NH-\Phi-NH-\Phi$	244	303
$\Phi-NH-\Phi$	240	286

Analizînd comportarea substanţelor în solvenţi nepolari (benzen şi heptan), se observă că spectrele au alură diferită datorită deosebirilor de transparenţă dintre cei doi solvenţi în domeniul ultraviolet. Aceasta face ca în benzen să nu se observe decît banda de la lungimi de undă mai mari. Poziţia acestei benzi este deplasată batocrom în cazul benzenului datorită diferenţelor în polarizabilitatea solventului la interacţiunea de tip dipol-dipol indus stabilită cu substanţele studiate [14].

Un alt efect al interacţiunilor care iau naştere la solvatare este acela al apariţiei structurii fine. Pentru unele probe, de exemplu A_2, A_3, structura fină a putut fi pusă în evidenţă în regiunea 235—270 nm în heptan. În solvenţi polari, de exemplu în etanol şi cloroform, aceleaşi substanţe nu au mai prezentat decît o singură bandă lată, cu maximele de la 255 nm pentru A_2 şi 253 nm pentru A_3, reprezentînd înfăşurătoarea benzilor puse în evidenţă în heptan (fig. 1). Diferenţele dintre maximele aparţinînd structurii fine corespund tranziţiei din infraroşu de la aproximativ 1 250 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de valenţă C—N [18].

Folosirea cloroformului ca solvent polar aprotic pune în evidenţă unele deplasări anormale ale benzilor de absorbţie, care pot fi atribuite unor interacţiuni de tip donor-acceptor între moleculele solventului şi solvatului.

La folosirea etanolului apare un efect hidroxilic al solventului care duce, în unele cazuri, la deplasări hipsocrome ale benzilor; această deplasare este atribuită parţial legăturii de hidrogen stabilită între solvat şi solvent în forma:

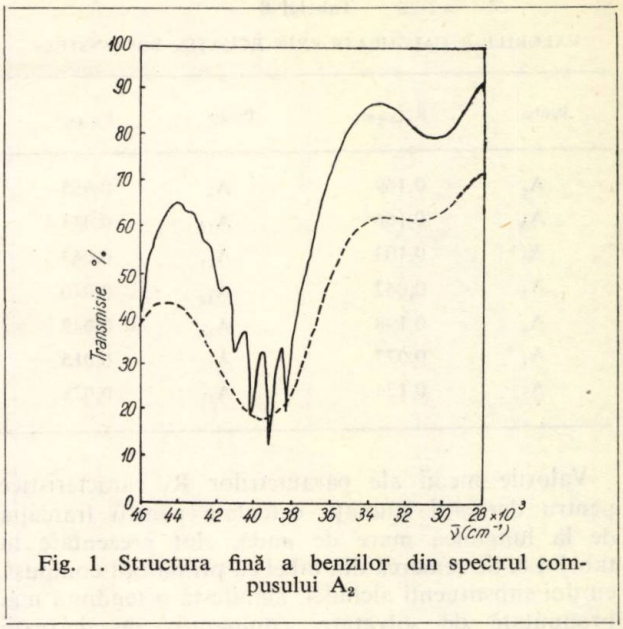
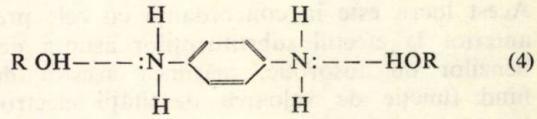


Fig. 1. Structura fină a benzilor din spectrul compusului A_2

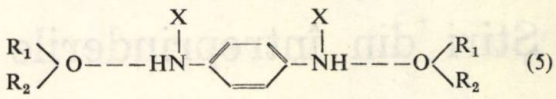


(4)

La formarea acestei legături participă atomul de azot ca donor de electroni [15], iar modificarea interacţiunii electronilor neparticipanţi de la azot cu electronii nucleului aromatic se reflectă în deplasarea hipsocromă observată.

Formarea legăturii de hidrogen stabilizează starea fundamentală cu valoarea corespunzătoare energiei unei astfel de legături, iar excitaţia va necesita o energie suplimentară pentru ruperea legăturii. Deplasarea hipsocromă observată la schimbarea solvenţilor de la heptan la etanol corespunde unei energii a legăturii de hidrogen de 3 $kcal.mol^{-1}$, ceea ce concordă ca ordin de mărime cu energiile calculate de alţi autori [4, 5, 16, 17].

Eterul etilic şi dioxanul realizează solvatarea prin legături de hidrogen în care grupa amino participă cu atomul de hidrogen (5), tranziţia avînd loc la lungimi de undă mai mari:



(5)

Din tabelul 5 reiese că observaţia aceasta este valabilă pentru toţi compuşii pe ambele benzi ale tranziţiilor ^1L_a şi ^1L_b, cînd se compară lungimea de undă la care au loc absorbţiile în etanol, eter etilic şi dioxan.

O corelare cantitativă a sensibilităţii acestei clase de compuşi la variaţia polarităţii solventului s-a constatat prin verificarea ecuaţiei lui Brownstein [19]:

$$R = \frac{\bar{\nu}_{max\ solv} - \bar{\nu}_{max\ EtOH}}{S.\bar{\nu}_{max\ EtOH}} \qquad (6)$$

în care s-a ales în mod arbitrar etanolul ca solvent-standard.

Tabelul 8

VALORILE R CALCULATE PRIN ECUAȚIA BROWNSTEIN

Proba	$\bar{R}_{n\to\pi^*}$	Proba	$\bar{R}_{n\to\pi^*}$
A_2	0,169	A_9	0,055
A_3	0,166	A_{10}	0,043
A_4	0,103	A_{11}	0,043
A_5	0,042	A_{12}	0,040
A_6	0,198	A_{13}	0,042
A_7	0,077	A_{14}	0,015
A_8	0,124	A_{15}	0,028

Valorile medii ale parametrilor R, caracteristice pentru derivații studiați, calculate pentru tranziția de la lungimea mare de undă, sînt prezentate în tabelul 8. Se remarcă din tabel că primii opt compuși, cu doi substituenți alchilici, manifestă o tendință mai pronunțată de solvatare, comparativ cu derivații conținînd unul sau ambii substituenți de tip aril. Acest lucru este în concordanță cu cele prezentate anterior la efectul substituenților asupra deplasării benzilor de absorbție, mărimea acestor deplasări fiind funcție de valoarea densității electronice la heteroatomi (așa cum se observă prin corelare cu datele din tabelul 3).

Relația (6) propusă inițial de Brownstein sub forma:

$$\lg \frac{K_{solv}}{K_{EtOH}} = S.R. \qquad (7)$$

unde:

K este constantă de viteză, constantă de echilibru etc.

S — constantă caracteristică unui solvent sau amestec de solvenți (pentru etanol absolut este 0,000);

R — constantă caracteristică sensibilității fenomenului la efectul solventului,

constituie, în esență, o relație de energie liberă similară celei propuse de Hammett pentru derivații substituiți ai benzenului.

Rezultă că valorile calculate pentru R din datele spectrale pot reflecta reactivitatea acestor compuși și se poate prevedea că reactivitatea compușilor cu doi substituenți alchil este mai mare decît a derivaților cu un substituent sau cu ambii substituenți de tip aril.

Concluzii

S-au înregistrat spectrele în ultraviolet ale *p*-fenilendiaminei și ale unor derivați N,N'-disubstituiți. Poziția benzilor de absorbție corespunzătoare tranziției $\pi \to \pi^*$ a fost corelată cu rezultatele calculelor efectuate prin metoda HMO-ω; pentru *p*-fenilendiamină rezultatele au fost concordante cu datele din literatură, iar pentru derivații disubstituiți s-a găsit o bună verificare cu datele experimentale. S-a analizat influența substituenților asupra benzilor de absorbție, evidențiindu-se efectul batocrom al grupelor alchil și al interacțiunii prin punte la dublarea cromoforului pentru derivații cu substituenți aril. S-a studiat influența solvenților asupra spectrelor electronice și s-a găsit o corelare cantitativă pe baza relației Brownstein.

Bibliografie

1. Doub, L., Vandenbelt, J. J. Am. Chem. Soc. **69**, nr. 11, 1947 p. 2714.
2. Platt, J. R. J. Chem. Phys. **17**, 1947, p. 484.
3. Gillam, A. E., Stern, E. S. „An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", Arnold, Londra, 1955, p. 116.
4. Jaffé, H. H., Orchin, M. „Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York, 1962, p. 259.
5. Pogany, I., Banciu, M. „Metode fizice în chimia organică" Editura Științifică, București, 1972, p. 150.
6. Grammaticakis, P. Bull. Soc. Chim. France 1951, p. 534.
7. Pawlowski, V. Chem. Anal. (Warsaw) **12**, nr. 4, 1967, p. 893.
8. Gallagher, P. K. J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 807.
9. Manrique, F. G., Mederos, A., Gonzales, A. R., Hardisson, A., Smeyers Y. G. An Quim. (Madrid) **69**, nr. 3, 1973, p. 305.

9a. Streitwieser, A. „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1963.

10. Sverdlova, O. V. „Elektronnie spektrî v organiceskoi himii", Himiia, Leningrad, 1973, p. 144.
11. Korșak, V. V., Rusanov, A. L., Bocivar, D. A., Stankevici, I. V. Dokl. Akad. Nauk SSSR. Himiia **181**, nr. 4, 1968, p. 885.
12. Nagy, J., Hencsei, P. Acta Chimica Ac. Sci. Hung. **79**, nr. 3, 1973, p. 331.
13. Țehanski, R. S. Izv. VUZ Himiia **16**, nr. 12, 1973, p. 1681.
14. Suzuki, H. „Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press, New York, 1967, p. 93.
15. Paloni-Tamaș, V., Rădulescu, N. Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 5, 1972, p. 931.
16. Brealey, S. A. J. Am. Chem. Soc. **77**, nr. 17, 1955, p. 4 462.
17. Rădulescu, N. Rev. Chim. **21**, nr. 3, 1970, p. 269.
18. Avram, M., Mateescu, G. „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966, p. 384.
19. Brownstein, S. Canad. J. Chem. **38**, nr. 9, 1960, p. 1590.

Știri din întreprinderile chimice

Instalația de polisulfură de bariu, realizată la Combinatul chimic din Tîrnăveni pe baza cercetărilor efectuate de specialiști ai ICECHIM și ai întreprinderii beneficiare, a început să producă la întreaga capacitate. Noul produs, obținut pentru prima dată în țara noastră, își găsește o largă utilizare în pomicultură și viticultură, ca antidăunător deosebit de activ.

Se remarcă, de asemenea, faptul că toate componentele acestei instalații au fost executate de întreprinderile noastre constructoare de mașini.

Prin atingerea parametrilor proiectați la noua capacitate, combinatul din Tîrnăveni pune la dispoziția agriculturii noastre întreaga cantitate de polisulfură de bariu necesară stropirilor, eliminîndu-se astfel în totalitate importul, și lărgește gama de antidăunători produși de industria chimică.

★

În urma experimentării unui nou procedeu de preparare a 2-etilhexanalului pe baza unei invenții românești, la Combinatul chimic din Rîmnicu-Vîlcea se află în curs de montaj o instalație pentru fabricarea acestui produs, întrebuințat în principal la obținerea unui acid necesar la producerea cauciucului sintetic.

Utilizarea nichelului metalic, drept catalizator în reacție pe lîngă faptul că duce la un preț de cost mai mic decît în cazul altor procedee, are numeroase avantaje, dintre care se remarcă, în primul rînd, lipsa reacțiilor secundare. De asemenea, prezintă un interes deosebit faptul că nu sînt necesare temperaturi și presiuni ridicate, iar catalizatorul are o durată mare de exploatare și o productivitate sporită.

FLORIN DANEŞ
ION CONSTANTINESCU
SILVIA DANEŞ
MIHAELA DRĂGĂNOIU

O analiză a factorilor sedimentării cu coagulant

D.C. 541. 18. 04

The factors which influence the behaviour of the clearing systems preceded by coagulation and the modalities of the general characterization of these systems are analysed.

Deoarece fenomenul de sedimentare cu floculant, prezentînd o importanţă deosebită în clarificarea suspensiilor tehnologice sau reziduale din diferite industrii [1—4], este puţin studiat cantitativ şi este influenţat de un foarte mare număr de factori, se impune o analiză a tipului factorilor care influenţează procesul şi a caracteristicilor distinctive ale acestuia.

Factorii care influenţează procesul pot fi clasificaţi din punctul de vedere al modului de variaţie, al modului de reglare şi al dimensionalităţii.

A. Din punctul de vedere al modului de variaţie se disting:

1. *Factori calitativi,* dintre care:

1.1. Factori neordonabili, care pot fi:

1.1.1. Factori indicatori, cu numai 2 valori posibile (de tip DA—NU)

1.1.2. Factori cu mai multe valori posibile.

1.2. Factori calitativi ordonabili.

2. *Factori cantitativi:*

2.1. Factori variind discret.

2.2. Factori cu variaţie continuă.

B. Din punctul de vedere al modului de reglare, se pot distinge:

1. *Factori nereglabili.*

2. *Factori condiţionat reglabili.*

3. *Factori de trecere la altă scară* (care iau valori diferite în experimentări, în comparaţie cu valorile din procesul industrial).

4. *Factori reglabili.*

C. Din punct de vedere al dimensionalităţii, se pot distinge factori uni-, bi-, tridimensionali etc.

Experimentele preliminare efectuate, precum şi analiza informaţiilor calitative din literatură despre funcţionarea instalaţiilor de decantare cu coagulant [5, 6] au permis să se stabilească existenţa factorilor prezentaţi în tabelul 1.

Complexitatea procesului de decantare cu floculant rezultă atît din numărul mare de factori (tabelul omite de altfel o serie de factori cu efect mai mic sau mai dificil de reglat, cum ar fi temperatura, forma vasului de decantare etc.), cît şi din varietatea mare a tipurilor de factori: apar atît factori calitativi — ordonabili sau neordonabili cu 2 sau mai multe nivele —, cît şi factori cantitativi, atît discreţi, cît şi continui. Apar, de asemenea, toate tipurile posibile din punctul de vedere al reglării: pe lîngă factorii nereglabili (tipul apei şi caracteristicile suspensiei

Tabelul 1

FACTORI CARE ACŢIONEAZĂ ASUPRA PROCESULUI DE DECANTARE CU COAGULANT

Nr. crt.	Factorul	Clasa A	Clasa B	Clasa C	Nivele	Interacţiuni
1	Tip apă (proveniență)	1.1.2	1	—	—	6
2	Concentraţia în suspensie	2.2	2	1	—	1
3	Granulometria medie a suspensiei	2.2	1	1	—	1
4	Grad de dispersie al granulometriei	2.2	1	1	—	1
5	Regularitatea formei suspensiei	1.2	1	—	—	1
6	*p*H-ul apei	2.2	4	1	—	
7	*p*H-ul coagulantului	2.2	4	1	—	6
8	Modul de introducere a coagulantului	1.1.1	4	—	o-ament preal. 1-introd. directă	—
9	Complexitatea coagulantului	1.1.1	4	1-$f_9 = 0$ 2-$f_9 = 1$	—	—
10	Natura coagulantului	1.1.2 2.2	4	—	—	7
11	Doza de coagulare	2.2	4	—	—	—
12	Modul de tratare	1.1.1	2(3)	—	0-cont. 1-static	—
13	Secţiunea transversală	2.2	3	1	—	—
14	Înălţimea stratului de suspensie	2.2	3	1	—	—
15	Numărul de decantare în serie	2.1	4	1	—	—

— f_3, f_4, f_5) apar şi factori pe deplin reglabili, ca: *p*H, natura şi doza coagulantului, precum şi factori condiţionat reglabili, cum ar fi concentraţia suspensiilor şi modul (continuu sau static) de tratare, care pot fi modificaţi — de exemplu concentraţia se poate reduce prin diluarea suspensiei —, dar această modificare nu poate prezenta interes tehnologic major. Din punctul de vedere al fidelităţii modelării de laborator, situaţia cea mai dificilă o prezintă factorii de trecere la altă scară, a căror variaţie în experimente este situată mult în afara domeniului de valori utilizate tehnologic. Astfel, atît pentru diametrul decantorului, cît şi pentru înălţimea lui, extrapolarea rezultatelor de laborator poate fi făcută numai pe baza unor modele teoretice. În parte, aceeaşi situaţie intervine pentru factorul 12: deşi principial se poate lucra în laborator în sistem continuu, durata regimului tranzitoriu este prea mare pentru a permite obţinerea unui număr suficient de mare de informaţii. De aceea, s-a adoptat pentru procesele de laborator schema statică.

Din cauza numărului mare de factori, nu s-a putut urma consecvent o schemă de experimentare „clasică" cu variaţia succesivă a fiecărui parametru la menţinerea constantă a valorilor celorlalţi parametri. Pentru epuizarea tuturor combinaţiilor posibile de valori ale parametrilor studiaţi, chiar presupunînd variaţii strict liniare ale mărimilor de ieşire cu valorile factorilor, este nevoie de două nivele pentru fiecare factor şi, deci, de un număr total de $2^{15} = 33\,000$ experimente. În condiţiile unui număr mare de factori, ar fi fost indicat, desigur, un experiment factorial fracţionat [7], la care să apară combinaţii aleatoare ale valorilor factorilor, valori astfel alese încît variaţia valorii unui factor să poată fi urmărită la nivele medii ale celorlalţi factori.

Varietatea tipurilor de factori face, însă, extrem de dificilă alegerea unei scheme echilibrate, metodele uzuale — ale planului rotativ sau ale pătratelor latine [8, 9] — devenind inaplicabile în cazul unor factori de tipuri neomogene.

De aceea, s-a procedat prin tatonări succesive, izolînd, pe rînd, unii factori a căror interacţiune cu ceilalţi factori prezintă efecte neglijabile asupra variabilelor de ieşire. Astfel s-a stabilit că o omogenizare prealabilă a amestecului suspensie-floculant are un efect favorabil asupra vitezei de coagulare, indiferent de nivelele celorlalţi factori, aşa încît interacţiunea lui f_8 cu fiecare din ceilalţi factori este practic nulă. Din punctul de vedere al alegerii condiţiilor optime, se adoptă astfel $f_8 = 0$, urmărind în continuare numai efectele simple sau interacţiunile reciproce dintre ceilalţi 14 factori. Efectele factorilor enumeraţi în tabelul 1 nu pot fi considerate perfect independente, unii dintre ei exprimînd implicit efectul altor factori. Astfel caracteristicile şi concentraţia suspensiilor ($f_2 \div f_6$) determină, de fapt, tipul apei, iar *p*H-ul amestecului suspensie-coagulant depinde atît de *p*H-ul iniţial al apei, cît şi de *p*H-ul soluţiei de coagulant. (Interacţiunile de acest tip sînt, de asemenea, menţionate în tabelul 1). Din această cauză, tratarea cantitativă a efectelor devine şi mai dificilă, totuşi utilizarea acestor factori imperfect separaţi se datoreşte limitelor experimentale (s-a evitat studiul caracteristicilor granulometrice ale suspensiei implicînd un volum mare al cercetărilor), precum şi facilităţilor de reglare (practic, este mai uşor de menţinut la o valoare dorită *p*H-ul coagulantului, decît *p*H-ul amestecului său cu suspensia).

Procesul studiat este, de asemenea, complex din punctul de vedere al mărimilor de ieşire—variabile dependente de nivelul diferiţilor factori. Proiectarea necesită obţinerea unei serii întregi de caracteristici ale procesului, dintre care s-au selectat ca mai importante mărimile prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CARACTERISTICI ALE PROCESULUI

Nr. crt.	Caracteristica	Clasa A	Clasa C
1	Raport $\frac{\text{volum final strat clar}}{\text{volum iniţial suspensie}}$	2.2	1
2	Raport $\frac{\text{volum final de nămol}}{\text{volum iniţial suspensie}}$	2.2	1
3	Omogenitatea nămolului	1.2	—
4	$h(t)$ înălţimea stratului limpede în funcţie de timp	$\frac{2.2}{2.2}$	2
5	$\frac{h}{H}(t)$ H — înălţimea finală strat limpede	$\frac{2.2}{2.2}$	2
6	$w(t)$ viteza de sedimentare $-\frac{dh}{dt}$	$\frac{2.2}{2.2}$	2
7	Tipul curbei 5	1.1.2	—
8	Tipul curbei 6	1.1.2	—
9	w_{max}	2.2	1
10	w_o (la $t = 0$)	2.2	1
11	$\frac{h}{H}$ la $w = w_{max}$	2.2	1
12	t la $\frac{h}{H} = 0{,}8$	2.2	1

Rapoartele de volume de la pct. 1 şi 2 sînt necesare la dimensionarea decantoarelor, respectiv a zonelor de îngroşare, la un timp stabilit de decantare. Caracteristica 4 este mărimea studiată direct în experimente, din ea deducîndu-se alte două caracteristici bidimensionale — caracteristica normată $\frac{h}{H}$ şi caracteristica derivată $\frac{dh}{dt}$. Spre deosebire de aceste trei caracteristici globale, variabilele de ieşire 9—12 prezintă valori locale ale desfăşurării în timp a procesului, fiind totuşi utile la o caracterizare comparativă a curbelor de sedimentare.

Deosebit de importante sînt şi variabilele de ieşire calitative. Astfel, lipsa omogenităţii stratului de nămol permite să se conchidă că doza de floculant a fost prea mare sau *p*H-ul greşit ales.

Stabilirea formei curbelor înălţime—timp sau viteză-timp este o etapă calitativă, preliminară, indispensabilă determinării cantitative a parametrilor ecuaţiilor care modelează procesul de sedimentare. Astfel, pentru curba w(t) s-a stabilit existenţa a trei forme prezentate în figura 1.

Cea mai frecventă este forma de complexitate medie (cu maxim), pe cînd forma cea mai simplă fără extreme apare sensibil mai rar, iar forma cu minim şi maxim apare numai la cîteva amestecuri de coagulanţi. În literatură [10, 11] se menţionează numai formele corespunzătoare primelor două tipuri.

Alura curbelor permite stabilirea pe cale semiempirică a unui model fizic al coagulării din care se poate deduce forma dependenţei cantitative $w(t)$ respectiv, după integrare, $h(t)$.

Astfel, asupra sedimentării acţionează în principal două combinaţii de factori: un grup G_1 care duce la accelerarea depunerii suspensiei şi care acţionează, în special, în perioada iniţială, şi un alt grup G_2, care duce la încetinirea treptată a sedimentării şi care se face simţit în special în perioada finală.

Despre primul grup se poate presupune că acţionează efectiv prin variabila independentă timp, pe cînd despre al doilea este plauzibil să se admită că este legat nu direct de timp, ci mai curînd de diferenţa dintre înălţimea momentană şi cea finală a stratului limpede. Într-adevăr, procesul de aglomerare a particulelor mici în agregate mari, sub influenţa floculantului, duce la creşterea în timp a dimensiunii medii a particulelor şi, deci, la accelerarea depunerii (factor G_1), pe cînd întîrzierea din perioada finală se explică fizic prin mărirea concentraţiei fazei solide în stratul de suspensie neclarificată. Această concentraţie nu poate fi legată direct de timp, ci numai prin intermediul înălţimii stratului de suspensie neclarificată. Astfel, dependenţa $w(t)$ va avea forma:

$$w = F_1(t) \cdot F_2(H-h;\ H) \qquad (1)$$

O astfel de tratare apare în [12], dependenţa $h(t)$ dedusă implicînd:

$$w = k \cdot (H-h) \qquad (2)$$

relaţie pe care, însă, datele obţinute de noi nu o satisfac.

Forma propusă de noi pentru argumentul funcţiei F_2 din relaţia (1) este determinată de faptul că pentru concentraţia suspensiei neclarificate se admite o dependenţă nu numai de înălţimea stratului rămas neclarificat (h—H), ci şi de înălţimea iniţială (H) a acestui strat, deoarece în zona de suspensie neclarificată se găsesc la timpul t particule provenind din toată grosimea iniţială de suspensie.

Conform analizei fizice efectuate, $F_1(t)$ este o funcţie crescătoare, iar F_2 — o funcţie descrescătoare de h, tinzînd asimptotic către zero cînd $h \to H$. Pentru ca efectul iniţial al primului grup de factori să fie mai puternic decît al celui de-al doilea, trebuie ca derivata logaritmică a funcţiei F_1 în raport cu t să aibă valori iniţiale mari; dependenţa $F_1(t)$ trebuie, de altfel, să ducă la o creştere accelerată, după cum reiese din forma porţiunii iniţiale din figura 1b. Totuşi, nu se poate admite pentru această funcţie o formă exponenţială: $F_1 = e^{at}$, deoarece în acest caz nu se poate realiza o alură descrescînd asimptotic pe porţiunea finală pentru curba $w(t)$. De aceea, este plauzibilă pentru funcţia F_1 o dependenţă de tip putere:

$$F_1 = a + bt + ct^2;\ a,b,c > 0 \qquad (3)$$

eventual cu termeni de grad superior.

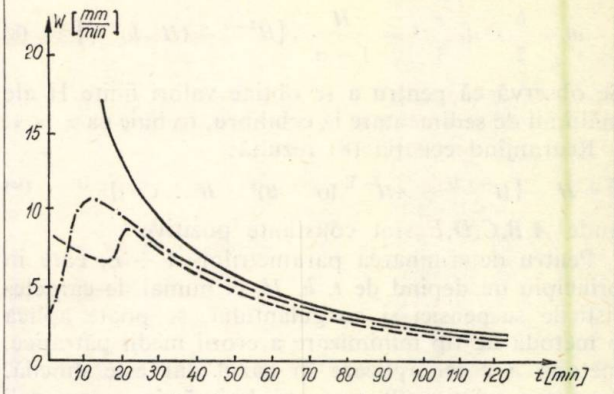


Fig .1. Tipuri de curbe de sedimentare:
——— curba descrescătoare, —— • —— curbă cu un maxim,
— — — curbă cu minim şi maxim

Această dependenţă concordă cu analiza teoretică a proceselor de depunere a suspensiilor.

Ecuaţiile propuse în literatură prevăd [cu excepţia relaţiei (2)] viteze de sedimentare invariabile în timp, de tip:

$$w = k \qquad (4)$$

în care constanta k nu depinde de timp, ci numai de acceleraţia cîmpului care provoacă sedimentarea, de forma şi dimensiunile particulei şi de densităţile fluidului şi particulelor, ca, de exemplu:

$$\lg\left(C_1 \cdot \frac{3\rho_f w^2}{4\, g\, d\, (\rho_p - \rho_f)}\right) = C_2 \lg \cdot \mathrm{Re} \qquad (5)$$

unde: ρ_f şi ρ_p sînt densităţile fluidului şi particulei, d — diametrul echivalent, iar C_1 şi C_2 — constante ce depind de valorile criteriului Reynolds (Re), şi anume:

$$C_1 = 24;\ C_2 = 1;\ \mathrm{Re} < 1 \qquad (6\ a)$$
$$C_1 = 18{,}5;\ C_2 = 0{,}6;\ 1 < \mathrm{Re} < 10^3 \qquad (6\ b)$$
$$C_1 = 0{,}44;\ C_2 = 0;\ 10^3 < \mathrm{Re} < 10^5 \qquad (6\ c)$$

Aceste dependenţe nu sînt aplicabile direct procesului de sedimentare cu floculant, deoarece nu ţin cont de interacţiunile dintre particulele de suspensie, interacţiuni care duc în etapa finală la încetinirea procesului. Se poate deduce totuşi, că pentru o suspensie relativ diluată, care ar corespunde perioadei iniţiale, viteza de sedimentare creşte mai repede decît timpul, în conformitate cu relaţia (3). Pentru stabilirea formei funcţiei F_2 nu există modele teoretice nici măcar pentru fenomene înrudite, astfel încît nu se poate prevedea decît tipul general, avînd forma probabilă:

$$F_2 = \frac{(H-h)^{\alpha}}{H^{\beta}} :\ \alpha,\ \beta > 0 \qquad (7)$$

Valoarea lui α urmează să fie aleasă empiric, astfel încît curba $w\,(t)$ să fie, pe porţiunea finală, descrescătoare şi tinzînd asimptotic către zero.

Înlocuind F_1 din (2) şi F_2 din (7) în relaţia (1) şi ţinînd cont că viteza este derivata înălţimii în raport cu timpul, se obţine ecuaţia diferenţială:

$$\frac{dh}{dt} = (a + bt + ct^2) \cdot \frac{(H-h)^{\alpha}}{H^{\beta}} ;\ \alpha,\ \beta > 0$$

sau, după separarea variabilelor şi integrare:

$$at + \frac{b}{2}t^2 + \frac{c}{3}t^3 = \frac{H}{1-\alpha} \cdot [H^{1-\alpha} - (H-h)^{1-\alpha}] \qquad (8)$$

Se observă că pentru a se obţine valori finite H ale înălţimii de sedimentare la echilibru, trebuie ca $\alpha > 1$.

Rearanjînd ecuaţia (8) rezultă:

$$h = H - \{H^{-1/D} + AH^{-E}[(t-B)^3 + B^3 + Ct^2]\}^{-D} \qquad (9)$$

unde A,B,C,D,E sînt constante pozitive.

Pentru determinarea parametrilor $A \div E$, care în principiu nu depind de t, h, H, ci numai de caracteristicile suspensiei şi coagulantului, se poate aplica o metodă de tip minimizare a erorii medii pătratice, metodă a cărei aplicare în cazul dat este dificilă, deoarece relaţia (9) nu este liniară în parametrii $A - E$. De aceea, într-o primă etapă este posibilă numai compararea efectelor diferiţilor factori pe baza caracteristicilor de ieşire unidimensionale locale — vitezele iniţiale şi maxime de sedimentare, înălţimea de suspensie corespunzătoare vitezei maxime şi timpul necesar limpezirii a 80% din cantitatea iniţială de suspensie, prezentat în tabelul 3.

Concluzii

Analizînd datele din tabelul 3, din punctul de vedere al efectului diferiţilor factori asupra timpului t corespunzător unei clarificări pe o înălţime de 80% din înălţimea iniţială, se pot trage următoarele concluzii:

1. Efectul secţiunii este de mică importanţă (compară 1 cu 2 şi 3, 4 cu 5 şi 6 cu 7); este totuşi posibil ca la secţiuni mult mai mari decît cele experimentate să se manifeste o corelare pozitivă între secţiune şi timp (o scădere a vitezei de sedimentare la creşterea secţiunii) datorită convecţiei în direcţia orizontală.

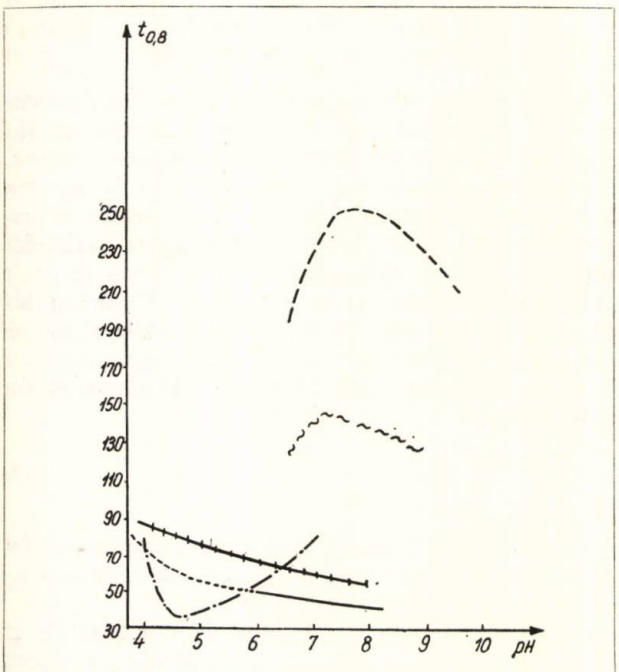


Fig. 2. Tipuri de dependenţe ale timpului de clarificare 80% în funcţie de pH:
— · — 16 ÷ 20, —|—|—|— 21 ÷ 23, — — — 24 — 29,
——— 42 — 45, ~ ~ ~ 50 — 54, — — — 55 — 58.

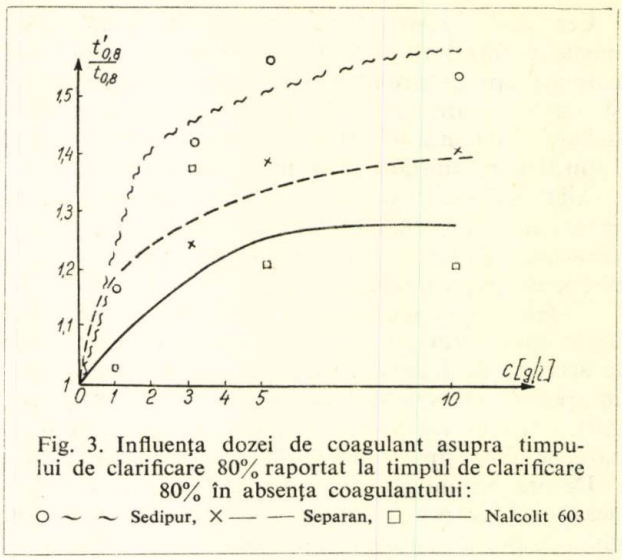


Fig. 3. Influenţa dozei de coagulant asupra timpului de clarificare 80% raportat la timpul de clarificare 80% în absenţa coagulantului:
○ ~ ~ Sedipur, × — — Separan, □ ——— Nalcolit 603

2. Efectul înălţimii de sedimentare în limitele studiate (14 ÷ 40 cm) este corelat pozitiv cu t, dar relativ slab; o mărire de trei ori a înălţimii duce la o creştere cu 20—40% a timpului necesar sedimentării. În consecinţă, la modelarea procesului industrial (la care $H = 2 \div 4$ m) pe baza determinărilor de laborator este necesară introducerea unui factor de trecere la altă scară, timpii de sedimentare în instalaţia industrială urmînd să fie de 2—5 ori mai mari decît timpii realizaţi, în condiţii similare, pe instalaţia model.

3. Efectul pH-ului apei după introducerea coagulantului este deosebit de variabil, după natura apei şi coagulantului, precum şi după doza de coagulant; efectul mediu al factorilor f_6 sau f_7 izolaţi este practic nul, în schimb sînt pronunţate efectele mixte ale acestora cu factorii f_1, f_{10} şi f_{11}. Astfel, pentru o apă dată, un coagulant dat şi o doză fixată, variaţia $t_{0,8}$ cu pH poate lua formele cele mai diferite: variaţie nulă, slabă sau intensă, variaţie monotonă crescătoare sau descrescătoare, variaţie cu minim sau cu maxim, după cum se vede din figura 2.

În consecinţă, la aprecierea efectelor factorilor f_6, respectiv f_7, este mai indicată evaluarea prealabilă printr-o analiză a chimismului procesului de floculare, ţinînd cont de pH-ul la care precipită agentul coagulant, de tendinţa acestuia de a forma soluţii coloidale, de interacţiunile caracteristice dintre particulele suspensiei şi cele de coagulant etc.

În general, timpul minim de coagulare este plasat în domeniul pH-urilor aproape de neutru, 5—9; de aceea, corectarea pH-ului în cazul unor ape iniţiale neutre este rentabilă, necesitînd un consum relativ mic de agent de acidulare sau alcalinizare.

Deoarece efectul pH-ului nu este deosebit de pronunţat nici în intervalul menţionat şi nici în afara acestuia (t nu variază de mai mult de 2 ori pentru nici una din dependenţele t—pH studiate), corectarea pH-ului nu este rentabilă atunci cînd consumul de agent de neutralizare ar fi prea ridicat, adică pentru ape iniţial puternic acide sau puternic alcaline, sau pentru ape care conţin o substanţă cu efect-tampon.

4. Efectul dozei de coagulant este din ce în ce mai slab pronunţat, pe măsura creşterii dozei. Aceasta se

Tabelul 3

VARIAȚIA TIMPULUI DE CLARIFICARE 80% CU DIFERIȚII FACTORI DE INTRARE

Nr. crt.	f_1	f_2	f_6	f_7	f_9	f_{10}	f_{11}	f_{13}	f_{14}	t_{08}
1	1	1	n	6,5	0	a	3,3	20	140	144
2	1	1	n	6,5	0	a	3,3	50	150	144
3	1	1	n	6,5	0	a	3,3	15	170	144
4	1	1	n	6,5	0	a	3,3	30	200	120
5	1	1	n	6,5	0	a	3,3	50	200	144
6	1	1	n	6,5	0	a	3,3	40	250	144
7	1	1	n	6,5	0	a	3,3	50	250	144
8	1	1	n	6,5	0	a	3,3	80	300	168
9	1	1	n	6,5	0	a	3,3	100	400	168
10	1	1	n	6,5	0	a	8	50	250	72
11	1	1	n	6,5	0	a	1,6	50	250	96
12	1	1	n	6,5	0	a	0,8	50	250	168
13	1	1	n	4,5	0	c	41,6	50	250	65
14	1	1	n	4,5	0	c	31,2	50	250	80
15	1	1	n	4,5	0	c	20,8	50	250	150
16	1	1	n	4	0	c	8,2	50	250	72
17	1	1	n	4,5	0	c	8,2	50	250	36
18	1	1	n	5	0	c	8,2	50	250	36
19	1	1	n	6	0	c	8,2	50	250	68
20	1	1	n	7	0	c	8,2	50	250	72
21	1	1	n	4	0	a	1,6	50	250	84
22	1	1	n	6,7	0	a	1,6	50	250	60
23	1	1	n	8	0	a	1,6	50	250	54
24	1	1	n	3	1	a + b	12,62	50	250	88
25	1	1	n	4	1	a + b	12,62	50	250	48
26	1	1	n	4,5	1	a + b	12,62	50	250	48
27	1	1	n	5	1	a + b	12,62	50	250	48
28	1	1	n	6	1	a + b	12,62	50	250	48
29	1	1	n	8	1	a + b	12,62	50	250	48
30	1	1	n	5	1	b + c	9,12	50	250	42
31	1	1	n	6	1	b + c	9,12	50	250	60
32	1	1	n	6,5	1	b + c	9,12	50	250	60
33	1	1	n	5	1	b + c	0,912	50	250	72
34	1	1	n	5	1	b + c	4,56	50	250	78
35	1	1	n	5	1	b + c	13,7	50	250	54
36	1	1	n	5	1	b + c	9,12	50	250	48
37	1	1	n	5	1	b + c	22,9	50	250	48
38	1	1	n	4,5	1	a + b	6,31	50	250	79
39	1	1	n	4,5	1	a + b	12,62	50	250	74
40	1	1	n	4,5	1	a + b	18,93	50	250	55
41	1	1	n	4,5	1	a + b	25,24	50	250	50
42	1	1	n	6	1	c + 1	4,165	50	250	48
43	1	1	n	6,5	1	c + 1	4,165	50	250	48
44	1	1	n	7	1	c + 1	4,165	50	250	45
45	1	1	n	8	1	c + 1	4,165	50	250	45
46	1	1	n	4,5	1	c + 6	4,165	50	250	72
97	0	1,392	7,5	—	0	7	0	50	250	80
98	0	1,392	7,5	—	0	7	1	50	250	70
99	0	1,392	7,5	—	0	7	3	50	250	67
100	0	1,392	7,5	—	0	7	5	50	250	64
101	0	1,392	7,5	—	0	7	10	50	250	69
102	0	1,392	7,5	—	0	8	0	50	250	77
103	0	1,392	7,5	—	0	8	1	50	250	69
104	0	1,392	7,5	—	0	8	3	50	250	66
105	0	1,392	7,5	—	0	8	5	50	250	53
106	0	1,392	7,5	—	0	8	10	50	250	67
107	0	1,392	7,5	—	0	9	0	50	250	68
108	0	1,392	7,5	—	0	9	1	50	250	76
109	0	1,392	7,5	—	0	9	3	50	250	40
110	0	1,392	7,5	—	0	9	5	50	250	68
111	0	1,392	7,5	—	0	9	10	50	250	59
112	0	1,392	7,5	—	0	10	0	50	250	71
113	0	1,392	7,5	—	0	10	1	50	250	67
114	0	1,392	7,5	—	0	10	3	50	250	70
115	0	1,392	7,5	—	0	10	5	50	250	65
116	0	1,392	7,5	—	0	10	10	50	250	38

Notă: * f_1: 1 — ape preparate în laborator, suspensii de caolin; 0 — ape alcaline UAO; f_2: numeric (g/l); f_6: *p*H apei — numeric unde este dat; *n* — neutru; f_7: *p*H coagulant — numeric, unde este dat; f_9: complexitatea coagulantului, 0 — coagulant simplu, 1 — amestec de 2 coagulanți; f_{10} — natura coagulantului: — anorganicii: $Al_2(SO_4)_3$ — *a*; $FeCl_3$ — *b*; Extract cenușe — *c*; $FeSO_4$ — *d* organici: Sedipur — 1; Separan — 21 Nalcolit 603—3; Nalco 633—4 Nalco 673—5; P.A.A. 2H—6; P.A.A. 4H—7; P.A.A. 6H—8; P.A.A. 5E —9; P.A.A. X—10. f_{11} — doza de coagulant, numeric (g/l); f_{13} — diametrul, numeric (mm); f_{14} — înălțimea stratului de suspensie, numeric (mm); t_{08} — timp clarificare 80% (min).

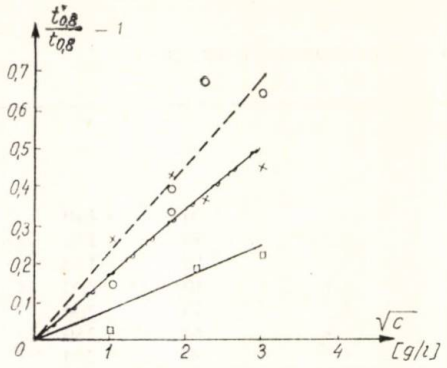


Fig. 4. Linearizarea dependenței timpului de clarificare 80% în funcție de doza de coagulant:
× ~ ~ Sedipur, O — — Separan, □ —— Nalcolit 603

poate observa pentru trei coagulanți organici diferiți în figura 3. Rezultă că pentru fiecare floculant există o doză optimă, de stabilit printr-un calcul economic, deoarece la doze relativ mari costul suplimentar al floculantului nu mai este acoperit de reducerea timpului de decantare sau a dimensiunilor decantorului. Pentru efectuarea acestei optimizări este nevoie de stabilirea experimentală a dependenței t (c) (unde c este doza de coagulant). Se constată că această dependență satisface relația:

$$\frac{1}{t} = A + B \cdot c^n \qquad (10)$$

cu A, B, n sînt constante pozitive.

Reprezentarea din figura 4 pentru aceiași trei coagulanți arată că factorul n este apropiat de 1/2, așa încît relația (10) ia forma t'—fără coagulant:

$$\frac{t'}{t} = \alpha \sqrt{C} + 1 \qquad (11)$$

unde factorul α depinde de natura coagulantului. Factorul α, care trebuie stabilit experimental, este astfel o măsură a eficienței coagulantului.

5. Amestecarea coagulanților s-a dovedit că prezintă interes din două puncte de vedere: reducerea consumului de coagulanți de valoare medie (săruri de Al, Fe) prin adăugarea unor cantități de deșeuri cu proprietăți coagulante (cenușe de termocentrală) sau reducerea aceluiași consum prin adăugarea unor cantități foarte mici de polielectroliți organici, costul ridicat al acestora intrînd cu o pondere mică în prețul total, deoarece la timpi egali de sedimentare, adaosul unei doze de 5 mg/l de sedipur are același efect ca adaosul unei doze de 5 g/l $FeCl_3$ (compară nr. 36 și 42 în tabelul 3).

6. Asemănarea în privința comportării diferitelor tipuri de ape poate fi stabilită pe baza faptului că tipurile de curbe $h(t)$ și w (t) sînt aceleași pentru suspensii de caolin și pentru ape reziduale alcaline din industria aluminei, și anume tipurile prezentate în figura 1. Aceasta arată că modelarea în laborator a procesului de decantare cu coagulant se poate face utilizînd suspensii artificiale.

Bibliografie

1. * * * Industrial Waste Water, ed. B. Göränson, Intern. Congr. on Industrial Waste Water, Stochkolm, 2—6.11.1970. Butterworths, Londra, 1972.
2. Chiriac, V. Instalații pentru epurarea apelor reziduale, editat de Comitetul de stat al apelor, București, 1966.
3. Meinck, F., Stoof, H., Kohlschütter, N. Les eaux résiduaires industrielles, Masson, Paris, 1970.
4. Wesley-Eckenfelder, W. L'eau dans l'industrie, EME, Paris, 1973.
5. Nemerov, N. Theories and Practices of Industrial Waste Treatment Addison, Londra, 1963.
6. * * * Epurarea apelor uzate industriale editat de Negulescu, M. cap. 2, E.T., București, 1968.
7. Fedorov, V. V. Teoria experimentului optimal (lb. rusă), Nauka, Moscova, 1971.
8. Kafarov, V. Méthodes cybernétiques en technologie chimique, Mir, Moscova, 1974.
9. Okón, J. Analiza factorială (lb. rusă), Statistika, Moscova, 1974.
10. Tory, E., Shannon, P. J. Coll. Sci. **21**, 1966, p. 107.
11. Szantó, F., Gilde, F., Sipos, F. Koll-Z. Zs. Polymere **250**, 1972, p. 683.
12. Steudel, T. Koll.-Z. Zs. Polymere **200**, 1964, p. 37

* * *

brevet

LAC NITROCOMBINAT PENTRU SUPRAFEȚE LEMNOASE

BREVET R.S.R. NR. 59599

Invenția se referă la un lac nitrocombinat autoreticulat pentru suprafețe lemnoase, cu stabilitate la cădere în pori și cu rezistență mare la raze ultraviolete. În scopul asigurării unei proprietăți de autoreticulare și a unei rezistențe crescute a peliculei la acțiunea razelor ultraviolete, se prezintă un lac nitrocombinat constituit din 8—18% gr. nitroceluloză, 2—12% gr. rășină ureoformaldehidică eterificată cu butanol, 3—12% gr. rășini alchidice pe bază de ulei de ricin sau ricin deshidratat, cu conținut de 35—45% ulei, 55—75% gr. solvent, eventual cu adaos de plastifianți, agenți de mătuire, lubrifianți. Lucrînd în condițiile indicate, reticularea componentei alchidocarbamidice în film are loc la temperatura ambiantă, sub acțiunea catalitică a grupelor ONO_2 din nitroceluloză.

Rășinile alchidice care se pretează a fi utilizate drept componente de reticulare au un conținut în ulei de 35—45% și în alcooli cu oxidrili primari de 15—30%. Rășinile carbamidice sînt de tip ureo- sau melaminoformaldehidice și au un conținut în formol liber sub 1%.

Lacul prezintă proprietăți de întărire rapidă, în timp de 1—2 ore și posedă o stabilitate nelimitată la depozitare, precum și o capacitate mare de umplere a porilor lemnului.

Dosar nr. 69166
Data înregistrării: 23.12.1971 Int. cl. C 09 G, 1/16
Data publicării: 01.12.1975 Cl.: 22 h,4
Autori:
Ing. Francisc Neuhaus
Ing. Octavian Ceaușu
Ing. Neculai Ionescu
Ing. Francisc Pfeilschmidt
Chim. Irina Cseky
Ing. Andrei Ascher
Titular:
Întreprinderea de lacuri și vopsele « AZUR » Timișoara.

IOAN COVACI
GHEORGHE VĂSARU

Complemente asupra comportării unei coloane de termodifuziune cuplată convectiv la un rezervor finit

D.C.22.12.44

By introduction of some dimensionless variables and of some dimensionless generalized parameters, the problem of a thermal diffusion column behaviour, convective connected with a finite reservoir, are treated, both analytically and analogically. The qualitative and quantitative dependence of some quality indexes of the column, as against generalized parameters, are analysed; the possibility of the functional simulation of the column, in respect of the mentioned parameters are also presented.

Teoria matematică a comportării unei coloane de termodifuziune la concentraţii arbitrare, cuplată la un rezervor de capacitate finită, a fost dată de Jones şi Furry [1,2]. Regimul nestaţionar în domeniul concentraţiilor mici a fost analizat de Shimizu într-o tratare matematică a modului de cuplare a coloanei cu unul sau două rezervoare, convectiv sau oscilant [3].

Autorii acestui studiu, plecînd de la rezultatele acestor autori, îşi propun, prin introducerea unor variabile adimensionale şi a unor parametri generalizaţi adimensionali, în primul rînd să trateze matematic modelul obţinut în urma transformărilor introduse, atît analitic, cît şi pe cale analogică. Studiul fenomenului fizic în raport cu parametrii generalizaţi prezintă un avantaj indiscutabil: fiecare punct din spaţiul acestor parametri constituie, din punct de vedere fizic, o situaţie distinctă, care, în raport cu parametrii fizici, constituie o clasă de situaţii în aparenţă distincte, dar identice, din punct de vedere funcţional. Cu alte cuvinte, din infinitatea de variante fizice legate de operarea coloanei, sînt extrase clasele distincte din punct de vedere funcţional. Aceste concluzii sînt deduse pe cale analitică.

În ceea ce priveşte modelarea analogică, ea prezintă avantajul de a oferi o imagine plastică asupra comportării coloanei în raport cu parametrii generalizaţi, această modelare comportînd doar elemente liniare, deci un echipament analogic simplu.

1. Modelul matematic. Discuţii

Faţă de un sistem de referinţă local, cu originea în vîrful coloanei, ecuaţiile fundamentale ale coloanei de termodifuziune, pentru regimul nestaţionar, la concentraţii mici, în cazul unei cuplări convective la un rezervor finit, sînt date de:

$$\frac{\partial c(t,l)}{\partial t} = -\frac{H}{\mu^*}\frac{\partial c(t,l)}{\partial l} + \frac{K}{\mu^*}\frac{\partial^2 c(t,l)}{\partial l^2}, \quad t>0,\ 0<l<L$$

$$c = c_R = c^o, \qquad t=0,\ 0\leqslant l\leqslant L$$

$$\tau_0(t) = Hc - K\frac{\partial c}{\partial l} = -W_R\frac{\mathrm{d}c_R}{\mathrm{d}t} = \sigma_R(c_R - c), \qquad t>0,\ l=0$$

$$\tau_f(t) = Hc - K\frac{\partial c}{\partial l} = 0, \qquad t>0,\ l=L$$

unde toate cantităţile care intervin au semnificaţiile precizate în lista de notaţii.

Se introduc parametrii generalizaţi:

$$p = \frac{HL}{K},\quad r = \frac{W_R}{W},\quad s = \frac{\sigma_R L}{K}$$

şi variabilele adimensionale:

$$u = \frac{c}{c^o},\quad u_R = \frac{c_R}{c^o},\quad \xi = \frac{l}{L},\quad \tau = qt$$

unde:

$$q = \frac{K}{WL},\quad [q] = s^{-1}$$

Cu aceste transformări, ecuaţiile fundamentale devin:

$$(*)\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial \tau} = \dfrac{\partial}{\partial \xi}\left(\dfrac{\partial u}{\partial \xi} - pu\right), & \tau>0,\ 0<\xi<1 \\ u = 1, & \tau = 0,\ 0\leqslant\xi\leqslant 1 \\ pu - \dfrac{\partial u}{\partial \xi} = s(u_R - u) = -r\dfrac{du_R}{d\tau}, & \tau>0,\ \xi = 0 \\ pu - \dfrac{\partial u}{\partial \xi} = 0, & \tau>0,\ \xi = 1 \end{cases}$$

Integrînd forma staţionară a ecuaţiilor date, se obţine imediat:

$$u_\infty(\xi) = \frac{p(1+r)\,e^{p\xi}}{e^p - 1 + rp},\quad 0\leqslant\xi\leqslant 1$$

$$u_{R,\infty} = \frac{p(1+r)}{e^p - 1 + rp}$$

unde:

$$u_\infty(\xi) = \lim_{\tau\to\infty} u(\xi,\tau)$$

$$u_{R,\infty} = \lim_{\tau\to\infty} u_R(\tau)$$

Soluţia pentru regimul nestaţionar se poate obţine fie utilizînd transformata Laplace, comodă datorită liniarităţii problemei, fie operînd transformările introduse de autori în soluţia dată de Shimizu. În acest mod se obţine:

$$u(\xi,\tau) = u_\infty(\xi) - \frac{2p}{r}\,e^{\frac{p}{2}\left(\xi-\frac{p}{2}\tau\right)}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{P(\lambda_i;\xi)}{\lambda_i^2 Q'(\lambda_i)}\,e^{-\gamma_i^2\tau}$$

$$u_R(\tau) = u_{R,\infty} - \frac{2p}{r}\,e^{-\left(\frac{p}{2}\right)^2\tau}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{P_R(\lambda_i)}{\lambda_i^2 Q'(\lambda_i)}\,e^{-\gamma_i^2\tau}$$

unde:

$$P(\lambda_i;\xi) =$$

$$= \left(1+\frac{r}{s}\lambda_i\right)\left(\gamma_i\operatorname{ctg}\gamma_i - \frac{p}{2} - \gamma_i\frac{e^{-p/2}}{\sin\gamma_i}\right)\frac{\sin\gamma_i(1-\xi)}{\sin\gamma_i} +$$

$$+\left(\left(1+\frac{r}{s}\lambda_i\right)\left(\gamma_i\frac{e^{p/2}}{\sin\gamma_i}-\frac{p}{2}-\gamma_i\operatorname{ctg}\gamma_i\right)-r\lambda_i\right)\cdot\frac{\sin\gamma_i\xi}{\sin\gamma_i}$$

$$Q'(\lambda_i)=-\frac{\sin 2\gamma_i-\gamma_i}{2\gamma_i\sin^2\gamma_i}+\frac{2}{s}$$

$$P_R(\lambda_i)=\gamma_i\operatorname{ctg}\gamma_i-\frac{p}{2}-\gamma_i\frac{e^{-p/2}}{\sin\gamma_i}$$

$$\lambda_i=-\left[\gamma_i^2+\left(\frac{p}{2}\right)^2\right]$$

iar γ_i ($i=1,2,\ldots$) sînt rădăcinile ecuației transcendente:

$$\operatorname{tg}\gamma=\frac{s\gamma}{\mu+\gamma^2}$$

unde:

$$\mu=s\left(\frac{p}{2}-\frac{1}{r}\right)+\left(\frac{p}{2}\right)^2$$

Se menționează expresia lui u la cele două capete ale coloanei:

$$u(0,\tau)=\frac{p(1+r)}{e^p-1+rp}-\frac{2p}{r}e^{-(p/2)^2\cdot\sigma}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{P(\lambda_i,0)}{\lambda_i^2Q'(\lambda_i)}e^{-\gamma_i^2\tau}$$

$$u(1,\tau)=\frac{p(1+r)e^p}{e^p-1+rp}-\frac{2p}{r}e^{\frac{p}{2}\left(1-\frac{p}{2}\tau\right)}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{P(\lambda_i,1)}{\lambda_i^2Q'(\lambda_i)}e^{-\gamma_i^2\tau}$$

unde:

$$P(\lambda_i,1)=\left(1+\frac{r}{s}\lambda_i\right)\left(\frac{\gamma_i}{\sin\gamma_i}\cdot e^{p/2}-\frac{p}{2}-\gamma_i\operatorname{ctg}\gamma_i\right)-r\lambda_i$$

$$P(\lambda_i,0)=\left(1+\frac{r}{s}\lambda_i\right)\left(\gamma_i\operatorname{ctg}\gamma_i-\frac{p}{2}-\frac{\gamma_i}{\sin\gamma_i}e^{-p/2}\right)$$

Cu aceste precizări, se pot trage anumite concluzii, furnizate de starea staționară, $u_\infty(\xi)$:

În primul rînd, așa cum era de așteptat, $u_\infty(0)=u_{R,\infty}$. În al doilea rînd, expresia:

$$u_\infty(1)=\frac{(1+r)e^p}{e^p-1+rp}$$

depinde numai de parametrii r și p.
Deoarece:

$$\frac{\partial u_\infty}{\partial p}=(1+r)e^p\cdot\frac{rp^2+(e^p-1-p)}{(e^p-1+rp)^2}$$

$$\frac{\partial u_\infty}{\partial r}=pe^p\cdot\frac{e^p-1-p}{(e^p-1+rp)^2}$$

se constată că $\frac{\partial u_\infty}{\partial p}>0$, $\frac{\partial u_\infty}{\partial r}>0$, pentru orice r, p, pozitivi.

De aici se poate deduce imediat condiția în care are loc îmbogățirea maximă:

$$\max u_\infty(1)=u_\infty(1)\quad\Big|\quad p=p_{\max}$$
$$p,r>0\qquad\qquad\quad\Big|\quad r=r_{\max}$$

unde:

$$p_{\max}=\left(\frac{HL}{K}\right)_{\max},\quad r_{\max}=\left(\frac{W_R}{W}\right)_{\max}$$

Se vede direct că un cuplaj coloană-rezervor infinit, ($W_R=+\infty$), realizează întotdeauna o îmbogățire maximă, care, evident, depinde în continuare de parametrul p. În acest caz, valoarea asimptotică este dată de:

$$u_\infty(p;\infty)=e^p$$

obținută prin trecerea la limită în expresia $u_\infty(p,r)=u_\infty(1;p,r)$; această îmbogățire coincide cu factorul de separare în regim staționar,

$$Q_\infty=\frac{u_\infty(1;p,r)}{u_\infty(0;p,r)}$$

Dacă se definește valoarea medie:

$$\bar{u}_\infty=\int_0^1 u_\infty(\xi)\,d\xi$$

atunci, ținînd seamă de expresia lui $u_\infty(\xi)$, se deduce imediat:

$$\bar{u}_\infty=\frac{(1+r)(e^p-1)}{(e^p-1+rp)}$$

de unde:

$$\frac{\partial\bar{u}_\infty}{\partial p}=r(1+r)\frac{e^p(p-1)+r}{(e^p-1+rp)^2}$$

$$\frac{\partial u_\infty}{\partial r}=(e^p-1)\frac{e^p-1-p}{(e^p-1+rp)^2}$$

Se constată imediat că:

$$\frac{\partial\bar{u}_\infty}{\partial r}>0,\ \text{pentru orice } r,\ p>0$$

în timp ce:

$$\frac{\partial\bar{u}_\infty}{\partial p}>0,\ \text{pentru } p>0 \text{ și } r\gg 1,$$

Deoarece în cazurile practice $r\gg 1$, rezultă că:

$$\max\bar{u}_\infty=\bar{u}_\infty\quad\Big|\quad p=p_{\max}$$
$$p>0\qquad\qquad\quad\Big|$$
$$r\gg 1\qquad\qquad\quad\Big|\quad r=r_{\max}$$

În concluzie, perechea ($p_{\max}$, $r_{\max}$) realizează simultan factorul de separare maxim (care nu depinde decît de p), valoarea medie $\bar{u}_\infty$ maximă și concentrația maximă la capătul pozitiv al coloanei, $\xi=1$.

Revenind acum la expresia nestațională a soluției, $u(\xi,\tau)$, se constată că primul termen al seriei definește în mare parte viteza apropierii de starea staționară. Deci, prima rădăcină a ecuației transcendente, γ_1, joacă un rol privilegiat pentru τ suficient de mare.
Notînd:

$$\varphi(\gamma)=\varphi(\gamma;p,r,s)=\frac{s\gamma}{\mu+\gamma^2}$$

se constată că $\varphi'(0)=\frac{s}{\mu}$; deoarece $(\operatorname{tg}\gamma)'\big|_{\gamma=0}=1{,}0$ analiză elementară arată că:

a) dacă $\frac{s}{\mu}>1$, atunci $(k-1)\pi<\gamma_k<(k-1)\pi+\frac{\pi}{2}$ și $\gamma_k\downarrow(k-1)\pi$

b) dacă $\frac{s}{\mu}<1$, atunci $k\pi<\gamma_k<k\pi+\frac{\pi}{2}$ și $\gamma_k\downarrow k\pi$

unde $\gamma_k(k=1,2,\ldots)$ sînt rădăcinile ecuației transcendente. Ținînd seamă de expresia lui μ, se constată că $\frac{s}{\mu}\gtrless 1$ implică:

$$\frac{s\left(\frac{1}{r}-\frac{p}{2}+1\right)-\left(\frac{p}{2}\right)^2}{s\left(\frac{1}{r}-\frac{p}{2}\right)+\left(\frac{p}{2}\right)^2}\gtrless 0$$

Dacă se presupune că parametrii p și r au fost fixați la valoarea lor maximă dintr-un domeniu de variație admis prin considerente de ordin fizic, atunci inecuația de mai sus poate fi rezolvată în raport cu parametrul s, care în această ipostază va caracteriza, prin intermediul lui γ_1, viteza apropierii de starea staționară.

O analiză relativ simplă a inecuațiilor de mai sus duce la următoarea caracterizare a situațiilor care au sens din punct de vedere fizic:

(α) $\frac{s}{\mu} \leqslant 1$, dacă are loc una din următoarele condiții:

$$\text{I} \begin{cases} 0 < \frac{p}{2} - \frac{1}{r} < 1 \\ 0 < s \leqslant \left(\frac{p}{2}\right)^2 \Big/ \left(\frac{1}{r} - \frac{p}{2} + 1\right) \end{cases}$$

$$\text{II} \begin{cases} \frac{p}{2} - \frac{1}{r} > 1 \\ s > 0 \end{cases}$$

(β) $\frac{s}{\mu} > 1$, dacă are loc următoarea condiție:

$$\text{I} \begin{cases} 0 < \frac{p}{2} - \frac{1}{r} < 1 \\ s > -\left(\frac{p}{2}\right)^2 \Big/ \left(\frac{p}{2} - \frac{1}{r} - 1\right) \end{cases}$$

În această analiză s-a admis ipoteza că $\mu > 0$, adică $\left(\frac{p}{2} - \frac{1}{r}\right) s + \left(\frac{p}{2}\right)^2$ este mai mare decît zero; această condiție este îndeplinită cu prisosință dacă se admite că $\frac{1}{r} \leqslant \frac{p}{2}$, ceea ce se realizează ușor dacă $W_R \gg W$, deci pentru cazurile de interes practic.

În concluzie, cazul (α) garantează o apropiere mai rapidă de starea staționară, deci un timp tranzitoriu mai scurt. Printr-o alegere adecvată a parametrilor p, r și s ne putem încadra în cele două subcazuri, (I) și (II). Cazul (β) reflectă o situație mai restrînsă, dar completează cazul (α), acoperindu-se toate situațiile de interes practic.

Se presupune acum că în ecuația transcendentă $F(\gamma; p, r, s) = 0$, unde: $F(\gamma; p, r, s) = \operatorname{tg}\gamma - \frac{s\gamma}{\mu + \gamma^2}$, parametrii p și r au fost fixați, de exemplu, la valoarea lor maximă: $p = p_{\max}$, $r = r_{mnx}$. Atunci, rădăcinile γ ale acestei ecuații depind numai de parametrul s: $\gamma = \gamma(s)$, și această funcție este definită implicit de ecuația $F(\gamma(s), s) = 0$, unde s-a omis scrierea parametrilor p și r fixați. De aici se obține imediat:

$$\frac{d\gamma}{ds} = -\frac{\frac{\partial F}{\partial s}}{\frac{\partial F}{\partial \gamma}}$$

sau după înlocuirea derivatelor parțiale,

$$\frac{d\gamma}{ds} = \frac{\left(\frac{p}{2}\right)^2 \cdot \gamma}{\left[s\left(\frac{p}{2} - \frac{1}{r}\right) + \left(\frac{p}{2}\right)^2\right]^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\cos^2\gamma} - \frac{s}{\mu}}$$

Deoarece $1/\cos^2\gamma \geqslant 1$, se poate conchide că în cazul (α) are loc inegalitatea: $\frac{d\gamma}{ds} > 0$, pentru $s > 0$; deci, funcția $\gamma = \gamma(s)$ este strict crescătoare în raport cu argumentul s. De aici, se poate trage concluzia importantă în legătură cu alegerea parametrului s în cazul (α), care asigură un γ maxim, și anume:

$$\max_s \gamma(s) = \begin{cases} \gamma\left(\dfrac{\left(\frac{p}{2}\right)^2}{\frac{1}{r} - \frac{p}{2} + 1}\right), & \text{dacă } 0 < \frac{p}{2} - \frac{1}{r} < 1, \quad \text{(I)} \\ \gamma(s_{\max}), & \text{dacă } \frac{p}{2} - \frac{1}{r} > 1, \quad \text{(II)} \end{cases}$$

În cazul (I), rădăcina $\gamma_{\max}$ este prima rădăcină pozitivă a ecuației

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{\gamma}{1 + m^*\gamma^2}$$

unde:

$$m^* = \left(\frac{1}{r} - \frac{p}{2} + 1\right) \Big/ \left(\frac{p}{2}\right)^2$$

În cazul (II),

$$s_{\max} = \left(\frac{\sigma_R L}{K}\right)_{\max},$$

nu este limitat superior decît de considerente fizice sau de ordin tehnic.

În cazurile (α, II) și (β,I) s-a văzut că nu există o limitare superioară pentru parametrul s. Se definește atunci valoarea asimptotică:

$$\gamma_\infty = \lim_{s \to +\infty} \gamma(s)$$

care, cel puțin din punct de vedere teoretic, prezintă un interes particular. Această valoare asimptotică γ_∞ este prima rădăcină pozitivă a ecuației:

$$\operatorname{tg}\gamma = m_\infty \cdot \gamma$$

unde:

$$m_\infty = \frac{1}{\frac{p}{2} - \frac{1}{r}}$$

O observație simplă permite să se constate că γ_∞ este maxim pentru $m_\infty = 1$, adică pentru $r = 2/(p-2)$. Cum însă, $\frac{1}{r} \ll 1$, va trebui ca $p = 2 - \eta$, unde $\eta > 0$ reprezintă o cantitate suficient de mică.

În ceea ce privește valoarea lui $s_{\max}$:

$$s_{\max} = \left(\frac{p}{2}\right)^2 \Big/ \left(\frac{1}{r} - \frac{p}{2} + 1\right)$$

din cazul (α, I), se observă imediat că această cantitate este o funcție crescătoare de p și pozitivă, pentru $p < 2\left(1 + \frac{1}{r}\right)$.

Deci, se poate trage concluzia că în cazul (α, I), parametrii ($p_{\max}$, $r_{\max}$, $s_{\max}$), cu păstrarea restricțiilor indicate, realizează simultan: factorul de separare maxim, concentrație maximă la $\xi = 1$ și viteza maximă de apropiere de starea staționară, deci timp minim de atingere a echilibrului.

Revenind la cazurile (α, II) și (β, I) se observă că, dacă $\varepsilon > 0$ reprezintă o cantitate suficient de mică, atunci valoarea critică $s = s_c$, pentru care:

$$\frac{\gamma_\infty - \gamma(s)}{\gamma_\infty} \leqslant \varepsilon, \text{ pentru } s \geqslant s_c$$

prezintă un interes practic deosebit, deoarece valori ale lui s superioare lui s_c nu mai au un efect demn de luat în seamă asupra lui γ, așa încît valoarea critică $\gamma_c = \gamma(s_c)$ va aproxima suficient de bine valoarea asimptotică optimă, γ_∞. Cu alte cuvinte, creșterea lui s peste valoarea lui s_c nu mai îmbunătățește practic timpul de intrare în regim staționar. În fine, se precizează dependența $s_c = s_c(\varepsilon; p, r)$.

Revenim la ecuația transcendentă cu anumite precizări privind rezolvarea ei numerică, limitîndu-ne la cazul (α), care prezintă un interes mai mare.

Fie $\gamma_k \in \left(k\pi, k\pi + \frac{\pi}{2}\right)$ rădăcina de rang k a ecuației transcendente; cu substituția $\gamma_k = k\pi + \omega_k$, $0 < \omega_k < \frac{\pi}{2}$ $\omega_k \to 0$ cînd $k \to \infty$, ecuația devine:

$$\operatorname{tg}\omega_k - f(\omega_k) = 0$$

unde:

$$f(\omega_k) = \begin{cases} \dfrac{s(k\pi + \omega_k)}{\mu + (k\pi + \omega_k)^2}, & \text{în cazul general, I'} \\ \dfrac{k\pi + \omega_k}{1 + m^* \cdot (k\pi + \omega_k)^2}, & \text{în cazul } (\alpha, \text{I}),\ s = s_{\max},\ \text{II'} \\ m_\infty \cdot (k\pi + \omega_k), & \text{în cazul asimptotic, III'} \end{cases}$$

Pentru rezolvarea numerică a ecuației date se poate utiliza următorul algoritm iterativ:

$$\omega_k^n = \omega_k^{n-1} - \frac{f\left(\omega_k^{n-1}\right)}{f'\left(\omega_k^{n-1}\right)}, \quad (n = 1,2,\ldots)$$

$$\omega_k^0 = \frac{\pi}{4}$$

unde:

$$\frac{f\left(\omega_k^r\right)}{f'\left(\omega_k^r\right)} = \begin{cases} \dfrac{\left[\mu + \left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right] \operatorname{tg} \omega_k^r - s\left(k\pi + \omega_k^r\right)}{\left[\mu + \left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right]\left(1 + \operatorname{tg}^2 \omega_k^r\right) - h\left(\omega_k^r\right)}, & \text{în cazul I'} \\ \dfrac{\left[1 + m^*\left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right] \operatorname{tg} \omega_k^r - \left(k\pi + \omega_k^r\right)}{\left[1 + m^*\left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right]\left(1 + \operatorname{tg}^2 \omega_k^r\right) - g\left(\omega_k^r\right)}, & \text{în cazul II'} \\ \dfrac{\operatorname{tg} \omega_k^r - m_\infty\left(k\pi + \omega_k^r\right)}{\left(1 + \operatorname{tg}^2 \omega_k^r\right) - m_\infty}, & \text{în cazul III'} \end{cases}$$

cu:

$$h\left(\omega_k^r\right) = s\,\frac{\left[\mu - \left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right]}{\left[\mu + \left(k\pi + \omega_k^r\right)^2\right]}$$

$$g\left(\omega_k^r\right) = \frac{1 - m^*\left(k\pi + \omega_k^r\right)^2}{1 + m^*\left(k\pi + \omega_k^r\right)^2}$$

După determinarea lui $\gamma_k = k\pi + \omega_k$, se deduce valoarea lui λ_k, iar în continuare se calculează $Q'(\lambda_k), P(1;\lambda_k), P(0,\lambda_k)$, $P_R(\lambda_k)$, cantități ce intervin în expresia termenului general al seriei, din forma nestaționară a soluției.

2. Aproximații în regimul nestaționar

Dacă se definește valoarea medie:

$$\bar{u}(\tau) = \int_0^1 u(\xi, \tau)\, d\xi$$

atunci se obține:

$$\bar{u}(\tau) = \bar{u}_\infty - \frac{2p}{r}\, e^{-(p/2)^2\tau} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{P}(\lambda_k)}{\lambda_k^3 Q'(\lambda_k)}\, e^{-\gamma_k^2\tau}$$

unde:

$$\bar{P}(\lambda_k) = \left(1 + \frac{r}{s}\lambda_k\right)\left(e^{p/2} - 1\right)\frac{\gamma_k}{\sin \gamma_k} \cdot$$

$$\cdot \left[\left(\frac{\gamma_k}{\sin \gamma_k}\right)\left(1 + \cos^2 \gamma_k - \operatorname{ch}\left(\frac{p}{2}\right)\cos \gamma_k\right) + p \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{p}{2}\right)\right] -$$

$$- \lambda_k\left(1 + \frac{r}{s}\lambda_k\right) e^{p/2} - r\,\frac{\gamma_k}{\sin \gamma_k}$$

Fie acum $\tau_c > 0$, astfel încît:

$$\frac{\bar{P}(\lambda_2)}{\lambda_2^3 Q'(\lambda_2)}\, e^{-\gamma_2^2\tau} \leqslant \frac{\bar{P}(\lambda_1)}{\lambda_1^3 Q'(\lambda_1)}\, e^{-\gamma_1^2\tau}, \quad \text{pentru } \tau \geqslant \tau_c$$

sau, într-o formă echivalentă,

$$\left|\frac{\bar{P}(\lambda_2)\,\lambda_1^3 Q'(\lambda_1)}{\bar{P}(\lambda_1)\,\lambda_2^3 Q'(\lambda_2)}\right| e^{-\left(\gamma_2^2 - \gamma_1^2\right)\tau_c} \leqslant \varepsilon^*$$

unde ε^* este o cantitate pozitivă „mică", fixată.
De aici, se deduce imediat:

$$t_c \geqslant \frac{1}{\left(\gamma_2^2 - \gamma_1^2\right) q} \ln\left(\left|\frac{\bar{P}(\lambda_2)}{\bar{P}(\lambda_1)} \cdot \frac{Q'(\lambda_1)}{Q'(\lambda_2)}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^3\right| \frac{1}{\varepsilon^*}\right)$$

și se vede că, prin intermediul lui λ_i, γ_i, $(i = 1,2)$, parametrul t_c depinde de p, r, s, și q.
Se definește acum, pentru $\tau \geqslant \tau_c$, expresia:

$$\bar{u}_1(\tau) = \bar{u}_\infty - \frac{2p}{r} \cdot \frac{\bar{P}(\lambda_1)}{\lambda_1^3 Q'(\lambda_1)}\, e^{-\left[\left(\frac{p}{2}\right)^2 + \gamma_1^2\right]\tau}$$

care va descrie suficient de bine comportarea asimptotică a valorii medii $\bar{u}(\tau)$.

Dacă $\varepsilon_f > 0$ este o cantitate „mică" fixată la alegere, atunci inegalitatea:

$$\left|\frac{\bar{u}_\infty - \bar{u}_1(\tau)}{\bar{u}_\infty}\right| \leqslant \varepsilon_f, \text{ pentru } \tau \geqslant \tau_f$$

definește „momentul" $\tau_f \geqslant \tau_c$, de la care începînd se poate considera atins regimul staționar, din punct de vedere practic. Din relația de mai sus se obține imediat:

$$t_f = \frac{1}{\left[\left(\frac{p}{2}\right)^2 + \gamma_1^2\right] q} \ln\left|\frac{2p\,\bar{P}(\lambda_1)}{r\,\bar{u}_\infty\,\varepsilon_f \lambda_1^3 Q'(\lambda_1)}\right|$$

cantitate calculabilă ce depinde de p, q, r, s. Parametrul t_f caracterizează viteza apropierii de echilibru a coloanei de termodifuziune.
Pentru un t_f^* fixat, ecuația:

$$t_f(p,\ q,\ r,\ s) - t_f^* = 0$$

definește, în spațiul parametrilor generalizați, p,q,r,s, o hipersuprafață ale cărei puncte (p,q,r,s) realizează aceeași viteză de apropiere de echilibru, măsurată prin timpul t_f^*.

În mod analog, pentru capătul pozitiv al coloanei, se obține:

$$t_e' = \frac{1}{q\left[\gamma_2^2 - \gamma_1^2\right]} \ln\left(\left|\frac{P(\lambda_2;\ 1)\,\lambda_1^2 Q'(\lambda_1)}{P(\lambda_1;\ 1)\,\lambda_2^2 Q'(\lambda_2)}\right| \frac{1}{\varepsilon^*}\right)$$

respectiv:

$$t_f' = \frac{1}{q\left[\gamma_2^2 - \gamma_1^2\right]} \cdot \left(\frac{p}{2} + \ln\left|\frac{2pP(\lambda_1;\ 1)}{\varepsilon_f' r u_\infty (1)\lambda_1^2 Q'(\lambda_1)}\right|\right)$$

În toate cazurile, se vede că valoarea:

$$q_{\max} = \left(\frac{K}{WL}\right)_{\max}$$

minimizează parametrii de timp ce caracterizează viteza apropierii de echilibru; dată fiind expresia destul de complicată a dependenței parametrilor de timp, în raport cu parametrii generalizați p, q, r, s, o minimizare globală în raport cu acești parametri rămîne doar o tentativă numerică.

3. Simularea analogică

Comportarea nestaționară a coloanei de termodifuziune, operată în condițiile arătate, se poate realiza cu ușurință prin simulare analogică, pe baza modelului adimensional, care îi descrie comportarea din punct de vedere matematic.

În acest scop, pe segmentul $0 \leqslant \xi \leqslant 1$, se definește o rețea uniformă cu pas constant, $h = 1/N$, unde N este un întreg pozitiv, prin sistemul de valori $\xi_i = ih$, $(i = 0, 1, \ldots, N)$

Cu $u_k \equiv u_k(\tau) \equiv u(\xi_k, \tau)$, fie următoarele aproximări:

$$\left.\frac{\partial u}{\partial \xi}\right|_{\xi=\xi_k} \approx \frac{u_{k+1} - u_k}{h}, \quad \left.\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right|_{\xi=\xi_k} \approx \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{h^2}$$

$$(k = 0, 1, \ldots, N-1) \quad (A)$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial \xi}\right|_{\xi=\xi_N} \approx \frac{u_N - u_{N-1}}{h}$$

respectiv:

$$\left.\frac{\partial u}{\partial \xi}\right|_{\xi=\xi_k} \approx \frac{u_{k+1} - u_{k-1}}{2h}, \quad \left.\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right|_{\xi=\xi_k} \approx \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{h^2}$$

$$(k = 0, 1, \ldots, N-1),$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial \xi}\right|_{\xi=\xi_0} \approx \frac{-3u_0 + 4u_1 - u_2}{2h}, \quad \left.\frac{\partial u}{\partial u}\right|_{\xi=\xi_N} \approx$$

$$\approx \frac{3u_N - 4u_{N-1} + u_{N-2}}{2h}$$

(B)

În cazul (A), eroarea de aproximare este $0(h)$ pentru $\left.\frac{\partial u}{\partial \xi}\right|_{\xi_k}$, $(k = 0, 1, \ldots, N)$ și $0(h^2)$ pentru $\left.\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\right|_{\xi_k}$, $(k = 1, 2, \ldots, N-1$, în timp ce în cazul (B) aceasta este uniformă și egală cu $0(h^2)$. În continuare se vor trata succesiv cele două cazuri.

Modelul semidiscretizat (A)

În acest caz, condițiile la limită devin:

$$\left.\begin{aligned} u_0 &= \frac{1}{1 + (p+s)h} u_1 + \frac{sh}{1 + (p+s)h} u_R \\ \frac{du_R}{d\tau} &+ \frac{s}{r} u_R = \frac{s}{r} u_0 \end{aligned}\right\} \quad \text{pentru } \xi = 0$$

$$u_N = \frac{1}{1 - ph} u_{N-1} \qquad \text{pentru } \xi = 1$$

care se adaugă la sistemul:

$$\frac{du_k}{d\tau} = \frac{1 - ph}{h^2} u_{k+1} - \frac{2 - ph}{h^2} u_k + \frac{1}{h^2} u_{k-1},$$

$$(k = 1, 2, \ldots, N-1)$$

Se notează: $u_{k,\infty} = u_\infty(\xi_k)$; atunci cu transformările:

$$h^2 \cdot \frac{d}{d\tau} = \frac{d}{d\tau^*}, \qquad u_k^* = \frac{u_k}{u_{k,\infty}} \quad \text{se obține:}$$

$$\tau = h^2 \cdot \tau^*$$

$$0 < u_k^* \leqslant 1, \qquad (k = 0, 1, \ldots, N) \text{ pentru orice } \tau^* \geqslant 0$$

$$\lim_{\tau^* \to \infty} u_k^*(\tau^*) = 1, \quad (k = 0, 1, \ldots, N)$$

$$u_0^* = \frac{e^{p/N}}{1 + (p+s)h} u_1^* + \frac{(rp - 1 + e^p)\, sh}{p(1+r) \cdot [1 + (p+s)h]} u_R$$

$$-\frac{du_R}{\tau^*} = \frac{s}{r} h^2 \left[u_R - \left(\frac{rp - 1 + e^p}{p(1+r)} \right) \cdot u_0^* \right]$$

$$\frac{du_k^*}{d\tau^*} = (1 - ph) e^{p/N} u_{k+1}^* - (2 - ph) u_k^* + e^{-p/N} u_{k-1}^*,$$

$$(k = 1, \ldots, N-1)$$

$$u_N^* = \frac{e^{-p/N}}{1 - ph} u_{N-1}^*$$

și condițiile inițiale:

$$u_{R|\tau^*=0} = 1$$

$$u_{k|\tau^*=0}^* = \frac{rp - 1 + e^p}{p(1+r)\, e^{pk/N}}, \quad (k = 0, 1, \ldots, N)$$

Acest sistem de ecuații ordinare, în variabilele de calculator (τ^*, u_k^*), se integrează pe un calculator analogic, după schema prezentată în figura 1.

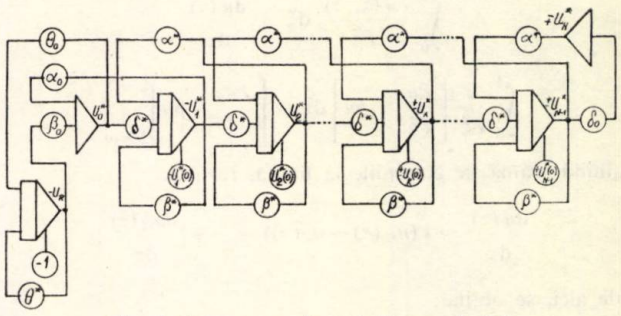


Fig. 1. Schema analogică în cazul (A).

Pentru simplitatea schemei, s-a admis ipoteza $1 - ph > 0$, adică $h < \frac{1}{p}$, ipoteză ușor de îndeplinit, pentru N suficient de mare.

Schema analogică pentru cazul (A) este simplă, comportînd un număr de N amplificatori integratori, un număr de trei amplificatori sumatori și, bineînțeles, un număr adecvat de potențiometri.

Modelul semidiscretizat (B)

În mod similar se obțin ecuațiile de calculator:

$$u_0^* = \frac{4e^{p/N}}{3 + 2(p+s)h} u_1^* - \frac{e^{2p/N}}{3 + 2(p+s)h} u_2^* - \frac{2sh}{3 + 2(p+s)h} \cdot$$

$$\cdot \frac{e^p - 1 + rp}{p(1+r)} u_R; \quad -\frac{du_R}{d\tau^*} = \frac{2sh^2}{r} \left[u_R - \frac{p(1+r)}{e^p - 1 + rp} \cdot u_0^* \right]$$

$$\frac{du_k}{d\tau^*} = (2 - ph)\, e^{p/N} u_{k+1}^* - 4u_k^* + (2 + ph)\, e^{-p/N} u_{k-1}^*,$$

$$(k = 1, 2, \ldots, N-1)$$

$$u_N^* = \frac{4e^{-p/N}}{3 - 2ph} u_{N-1}^* - \frac{e^{-2p/N}}{3 - 2ph} u_{N-2}^*$$

În ipoteza $N > \frac{2p}{3}$ se obține $3 - 2ph > 0$, $2 - ph > 0$; în acest caz, pentru integrarea sistemului de mai sus, există o schemă analogică mai simplă (fig. 2).

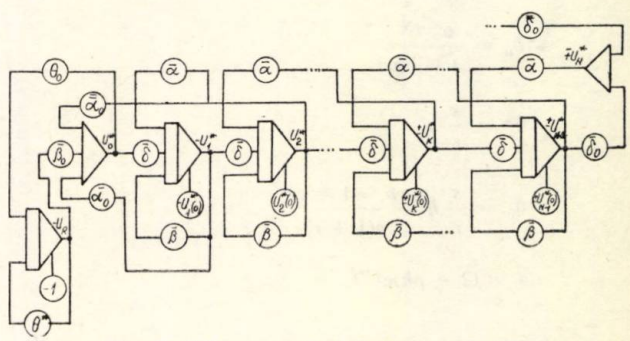


Fig. 2. Schema analogică în cazul (B).

Condițiile inițiale pentru acest sistem sînt aceleași ca în cazul precedent.

Se menționează că simularea diferitelor variante în raport cu parametrii generalizați p, r, s, se face prin coeficienții sistemului de calculator și prin condițiile inițiale; în particular, dacă p, r sînt fixați, diferitele variante în raport cu parametrul s pot fi simulate, operînd schimbările adecvate în coeficienții celor două ecuații ce provin din condiția la limită pentru $\xi = 0$.

Simularea analogică are avantajul că permite ușor investigarea comportării coloanei pe întregul interval de timp, pînă la atingerea stării staționare, neimpunîndu-se nici un fel de ipoteze simplificatoare. Comportarea în timp a valorii medii $\bar{u}(\tau^*)$ poate fi obținută, de asemenea, pe cale analogică, în modul următor:

Fie $u = u(\xi, \tau)$ soluția exactă a problemei de valori inițiale și la limită (*). Atunci, deoarece:

$$\int_0^1 \frac{\partial u(\xi, \tau)}{\partial \xi} \, d\xi = \frac{d\bar{u}(\tau)}{d\tau}$$

$$\int_0^1 \frac{\partial}{\partial \xi}\left[\frac{\partial u}{\partial \xi} - pu\right] d\xi = \left[\frac{\partial u}{\partial \xi} - pu\right]_{\xi=0}^{\xi=1}$$

ținînd seamă de condițiile la limită, rezultă:

$$\frac{d\bar{u}(\tau)}{d\tau} = s(u_R(\tau) - u_0(\tau)) = -r\frac{du_R(\tau)}{d\tau};$$

de aici, se obține:

$$\bar{u}(\tau^*) = 1 + r(1 - u_R(\tau^*))$$

și în acest mod, funcția $\bar{u}(\tau^*)$ poate fi generată de schema analogică simplă prezentată în figura 3.

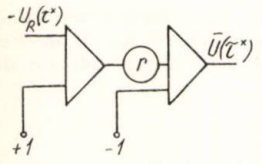


Fig. 3. Schema analogică pentru obținerea funcției $\bar{u}(\tau^*)$

Se subliniază faptul că, în schemele analogice prezentate, coeficienții implicați pot să fie supraunitari; valoarea lor se fixează, în acest din urmă caz, utilizînd coeficienții ficși ai intrărilor amplificatoarelor operaționale, care, în general, sînt supraunitare.

Coeficienții introduși în schemele analogice sînt următorii:

$$\alpha^* = (1 - ph)e^{p/N}$$
$$\beta^* = (2 - ph)$$
$$\delta^* = e^{-p/N}$$

$$\alpha_0 = \frac{e^{p/N}}{1 + (p + s)h}$$

$$\beta_0 = \frac{(rp - 1 + e^p)\,sh}{p(1 + r)(1 + (p + s)h)}$$

$$\delta_0 = \frac{e^{-p/N}}{1 - ph}$$

$$\theta^* = \frac{s}{r}h^2$$

$$\theta_0 = \frac{s}{r}h^2\frac{rp - 1 + e^p}{p(1 + r)}$$

$$\bar{\alpha} = (2 - ph)e^{p/N}$$

$$\bar{\beta} = 4$$

$$\bar{\delta} = (2 + ph)e^{-p/N}$$

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{4e^{p/N}}{3 + 2(p + s)h}, \quad \bar{\bar{\alpha}}_0 = \frac{e^{2p/N}}{3 + 2(p + s)h}$$

$$\bar{\beta}_0 = \frac{2sh}{3 + 2(p + s)h}\,\frac{e^p - 1 + rp}{p(1 + r)}$$

$$\bar{\delta}_0 = \frac{4e^{-p/N}}{3 - 2ph}, \quad \bar{\bar{\delta}}_0 = \frac{e^{-2p/N}}{3 - 2ph}$$

Notațiile folosite

c^0	— fracțiunea molară la momentul inițial, $t=0$; constantă.
$c = c(t,l)$	— fracțiunea molară în coloană, funcție de variabilele t și l.
$c_R = c_R(t)$	— fracțiunea molară în rezervor, funcție de timp.
t	— variabilă independentă, timp fizic, s.
l	— variabilă independentă, coordonată curentă în lungul coloanei, cm.
$\tau_0(t)$, $\tau_f(t)$	— transport de izotop prin secțiunile $l = 0$, respectiv $l = L$, g/s.
H	— coeficient de transport pozitiv, datorat termodifuziunii, g/s.
K	— coeficient de reamestecare, datorat convecției și difuziunii ordinare, g.cm/s.
W	— cantitatea de gaz din coloană, g.
W_R	— cantitatea de gaz din rezervor, g.
σ_R	— debit de circulație, g/s.
$\mu^* = \frac{W}{L}$	— coeficient dimensional, g/s.
p, r, s,	— parametri generalizați, adimensionali.
q	— parametru dimensional s^{-1}.
$u = u(\xi, \tau)$	— fracțiune molară, adimensională (în coloană).
$u_R(\tau)$	— fracțiune molară, adimensională (în rezervor).
ξ	— variabilă curentă, adimensională.
τ	— „timp" adimensional, variabilă independentă.
$u_\infty(\xi)$	— fracțiune molară, adimensională (coloană, regim staționar).
$u_{R,\infty}$	— fracțiune molară, constantă; valoarea staționară a lui u_R.
$\bar{u} = \bar{u}(\tau)$	— valoare medie a fracțiunii molare din coloană.
$\bar{u}_\infty$	— valoarea asimptotică, staționară, a lui $\bar{u}$.
Q_∞	— factorul de separare, în regim staționar.
ε, ε', ε^*, ε_f	— cantități pozitive, mici.
s_c, t_c, t_e	— valori critice ale parametrului s, respectiv ale timpului.
t_f, t_f'	— momente finite de timp, marcînd atingerea practică a regimului staționar.
$u_k^* = u_k^*(\tau^*)$	— fracțiune molară indexată, normată, funcție de τ^*.
τ^*	— variabilă adimensională; timp de calculator.
$F(\gamma)$, $\varphi(\gamma)$	— funcții de variabila γ.
$\varphi'(0)$	— derivata funcției φ, în punctul $\gamma = 0$.
i, k	— întregi pozitivi.
m, m^*, m_∞	— cantități reale, depinzînd de parametrii generalizați.

Bibliografie

1. Jones, R. C., Furry, W. H. Rev. Modern Phys. **18**, 1946, p. 151.
2. Văsaru, Gh. Separarea izotopilor prin termodifuzie. Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1972.
3. Shimizu, M. J. Nuclear Science and Technology, **4**, nr. 2, 1967, p. 86.

* * *

STOIAN PETRESCU
SOLOMON STERNBERG
VALERIA PETRESCU
TUDOR BRUSALIS

Influența presiunii de presare a pastilei de cărbune activ asupra capacității de adsorbție

D.C. 661.183.2

The influence of the pressing pressure of active carbon pastilles on the electrochemical adsorption capacity of chlorine in the melted system AgCl+KCl at a temperature of 400° has been studied. The conclusion has been reached that a pressure of 400 at should not be exceeded since beyond this value the adsorption capacity tends to a limit.

În lucrări anterioare [1,2], s-a elaborat o metodă electrochimică de determinare a izotermelor de adsorbție la interfață cărbune activ-electrolit topit, utilizîndu-se un electrod de cărbune preparat în aceleași condiții, cu proprietăți adsorbtive aproximativ constante.

În această lucrare autorii și-au propus să verifice sensibilitatea acestei metode în cazul cărbunilor cu diverse proprietăți adsorbtive obținute, variindu-se presiunea de presare a pastilei de cărbune activat între 100 și 800 at.

Partea experimentală

Schema instalației experimentale este prezentată în figura 1. Ea constă din celula *1*, care se poate cupla fie la un circuit de polarizare anodică *2*, fie la un circuit de polarizare catodică *3*, cu ajutorul comutatorului *4*. În circuitele respective sînt montate miliampermetre și voltmetre, sursa de curent continuu (sursă electronică sau acumulatori), rezistența de variere a parametrilor electrici (tensiune, intensitate). Potențialul dintre electrozii celulei este măsurat cu ajutorul osciloscopului catodic sau al unui milivoltmetru electronic *5*. Celula este încălzită pînă la temperatura de lucru (400°C) într-un cuptor electric *6*, alimentat de la transformatorul *7*. Temperatura se măsoară cu ajutorul unui termocuplu Pt—Pt—Rh cuplat la milivoltmetrul *8*.

Utilizînd o celulă (fig. 2) formată din amestecul topit AgCl—KCl ($x_{AgCl} = 0,7$), în care sînt plasați cei doi electrozi, cărbunele semiactiv *1* electrodul bară de argint cu diametrul de 2 mm *2*, și termocuplul *3*, s-a procedat la ridicarea curbelor de polarizare anodică și catodică galvanostatică la temperatura constantă (400°C), metodă care permite studiul fenomenului de adsorbție-desorbție a clorului pe cărbune activ [1,2].

Rezultate și discuții

Folosind metoda prezentată s-a studiat influența presiunii de presare a rondelelor din cărbune activ asupra capacității de adsorbție și a potențialului, în timpul formării electrochimice. Prin formarea electrochimică se înțelege operația prin care un electrod de cărbune poros este supus succesiv unor polarizări anodice și catodice, obținîndu-se creșterea succesivă a capacității de adsorbție și a potențialului de electrod. Electrodul de cărbune activ se consideră format atunci cînd două polarizări anodice și catodice succesive nu duc la vreo modificare a proprietăților de adsorbție (capacitate și potențial). Realizarea unor cărbuni activi formați, în cazul electrozilor de tip rondelă folosiți (⌀ = 30 mm), constituie o problemă de lungă durată (de ordinul săptămînilor), din care

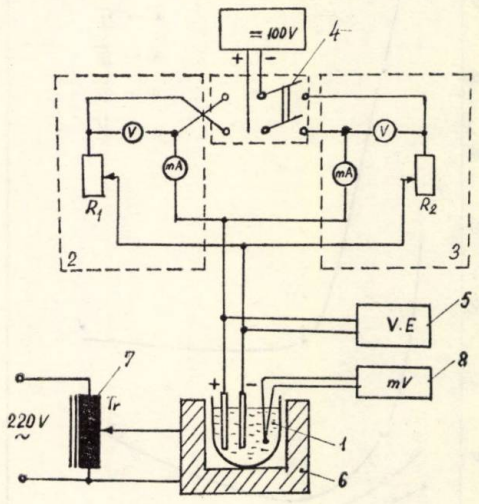


Fig. 1. Schema instalației experimentale pentru studiul electrodului de clor—cărbune activ.

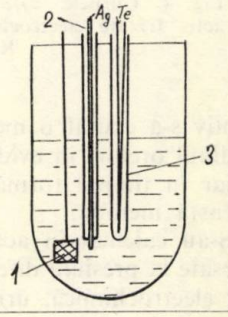


Fig. 2. Celula folosită în studiul procesului de adsorbție-desorbție electrochimică pentru sistemul AgCl—KCl.

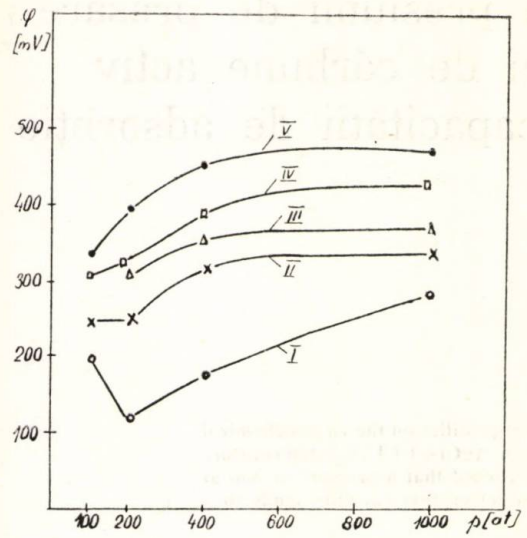


Fig. 3. Curbele φ/p pentru pastilele de cărbune activ tratate electrochimic în sistemul topit AgCl—KCl, la 400°C.

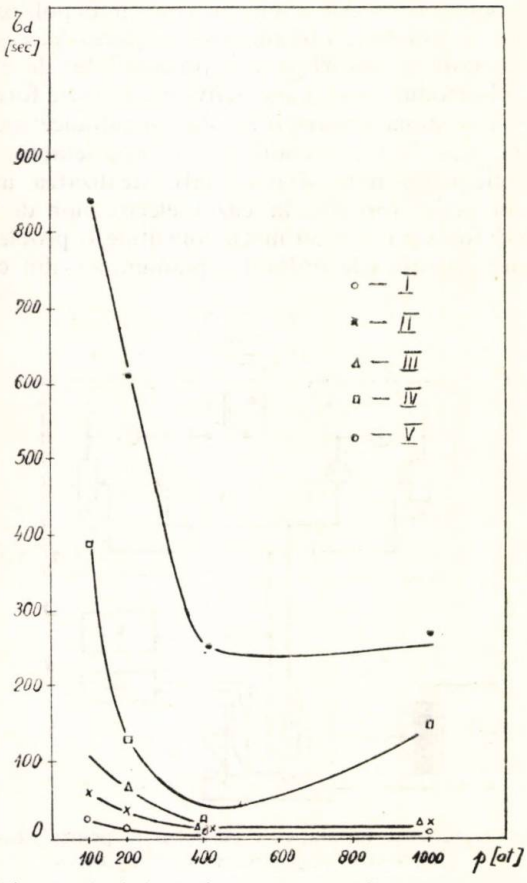


Fig. 4. Curbele τ_d/p pentru pastilele de cărbune activ tratate electrochimic în sistemul topit AgCl—KCl, la 400°C.

motiv s-a căutat o metodă care să scoată rapid (de ordinul orelor) în evidenţă proprietăţile de adsorbţie chiar în timpul formării. În continuare se prezintă această metodă.

S-au calcinat în aceleaşi condiţii (650°C) rondele presate la presiuni diferite. S-a trecut apoi la tratarea lor electrochimică, urmînd o anumită succesiune de operaţii, aceeaşi pentru fiecare electrod, şi anume, după ce s-a introdus cărbunele pentru prima oară în sare s-a lăsat 15 min pentru umectare cu sare topită după care s-a polarizat anodic cu $I_i = 0{,}1$ A timp de 20 minute. S-a măsurat potenţialul la care s-a încărcat electrodul, după care s-a trecut pe polarizare catodică $I_d = 0{,}05$ A. S-au făcut cinci asemenea polarizări anodice şi catodice pentru fiecare cărbune.

Rezultatele acestor determinări au dus la concluzia că există o dependenţă între presiune şi capacitatea de adsorbţie, în sensul că are loc o scădere a capacităţii de adsorbţie odată cu creşterea presiunii (peste 100 at). Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 3 şi 4. În figura 3 s-a reprezentat variaţia potenţialului atins de cărbuni după fiecare polarizare anodică cu $I_i = 0{,}1$ A, timp de 20 min. Curba *I* s-a obţinut prin unirea punctelor corespunzătoare potenţialului atins de cărbuni presaţi la 100, 200, 400, 1000 at după prima polarizare anodică. Curba *II* s-a obţinut prin unirea punctelor corespunzătoare potenţialului atins de aceiaşi cărbuni după cea de-a doua polarizare anodică. La fel s-au obţinut curbele *III*, *IV* şi *V*. Exceptînd două puncte (de pe curbele *I* şi *II*, la cărbunele cu presiunea de 100 at), toate celelalte puncte indică o tendinţă clară de creştere a potenţialului odată cu creşterea presiunii. Aceasta constituie o indicaţie clară asupra faptului că cu cît un cărbune este mai presat, cu atît potenţialul reversibil se va atinge mai uşor, deoarece suprafaţa porilor se micşorează odată cu tasarea prea puternică a acestora. De altfel, se ştie că la un cărbune spectral, de exemplu, potenţialul reversibil se atinge aproape imediat după ce începe polarizarea anodică. Datele care se obţin din curbele φ/p asupra formării cărbunilor sînt în perfectă concordanţă cu rezultatele indicate de curbele τ_d/p din figura 4, şi anume se constată o foarte vizibilă scădere a capacităţii de adsorbţie odată cu creşterea presiunii de presare a cărbunilor, în domeniul de presiuni de 100—400 at, după care urmează un palier. Cu cît formarea cărbunilor este mai avansată (curbele *IV*, *V*) diferenţele dintre capacităţile de adsorbţie devin din ce în ce mai accentuate, în domeniul presiunilor 100—400 at. Este interesant de remarcat că peste presiunea de 400 at atît potenţialele (fig. 3), cît şi capacitatea de adsorbţie dată prin τ_d (fig. 4) acuză un palier.

Motivul pentru care la potenţiale relativ scăzute corespund cantităţi de clor relativ ridicate (cazul presiunilor scăzute 100, 200 at) este legat de faptul că dacă cărbunele este foarte poros, el are o suprafaţă mare, şi atingerea unui anumit potenţial necesită depunerea prin adsorbţie a unei cantităţi mai mari de clor. În plus, o parte din această cantitate pătrunde în interiorul porilor prin difuziune şi nu mai contribuie la realizarea potenţialului [3].

Din acest studiu reiese că metoda electrochimică elaborată anterior [1,2] poate fi aplicată cu succes la studiul proprietăţilor de adsorbţie a cărbunelui activat la temperaturi ridicate.

Bibliografie

1. Sternberg, S., şi Galasiu, I. Rev. Roumaine Chim., **13**, 1968, p. 991
2. Sternberg, S. şi Petrescu, V. Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 25
3. Petrescu, S., Sternberg, S. şi Petrescu, V. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1715

TEODORA BADEA
MARIA BĂLESCU-NEAȚĂ
MARIA CONSTANTINESCU

Comportarea electrochimică a Ni electrolitic în soluții de acid formic

D.C. 620.193:669.24

The corrosion behaviour of electrolytical Ni in formic acid solutions has been studied. The electrochemical corrosion and passivating parameters are strongly influenced by the concentration of the acid which presents a maximum aggressiveness in solutions of medium concentration i.e. 20—40%.

În numeroase lucrări de specialitate a fost studiată comportarea electrochimică a nichelului în soluții apoase anorganice, în timp ce în medii organice problema a fost foarte puțin abordată, cu toată complexitatea și importanța ei atît practică, cît și teoretică.

Comportarea nichelului în soluții apoase este caracterizată de o tendință accentuată spre pasivizare. După E b e r s b a c h, S c h w a b e și R i t t e r [1] cinetica proceselor de pasivizare pentru metale feroase — Fe, Co, Ni — poate fi privită ca o competiție între formarea oxidului anodic cu apa și reacțiile care îl deplasează.

Procesele de reactivare sînt favorizate de creșterea concentrației ionilor de hidrogen, precum și de prezența anionilor specific adsorbabili, care formează compuși solubili cu metalul.

În acest studiu se prezintă comportarea electrochimică a Ni electrolitic în soluții apoase de acid formic de diferite concentrații. În acest scop s-au trasat curbe de polarizare anodice și catodice în regim potențiostatic și curbe potențial-timp, în soluții de concentrație 5, 10, 20, 40, 60 și 80% HCOOH.

1. Metoda experimentală

Cercetarea a fost efectuată pe epruvete de Ni electrolitic. Suprafața electrodului a fost pregătită prin șlefuire cu hîrtie de șmirghel 3/0 și degresate în tetraclorură de carbon. A urmat o lustruire electrochimică în soluție de H_2SO_4 și apoi o reducere catodică în același electrolit. Soluțiile au fost preparate din reactivi chimic puri și apă bidistilată. Concentrația soluțiilor de acid formic este exprimată în procente volumetrice. Studiile de polarizare au fost efectuate într-o celulă din sticlă cu spațiile anodic și catodic separate printr-o frită poroasă. Electrodul de studiat a fost montat într-un ansamblu de teflon, celula și montarea electrodului fiind prezentate într-o lucrare anterioară [2]. Măsurătorile de polarizare au fost efectuate cu potențiostatul PS 2, utilizînd tehnica polarizării în trepte de 40 mV/1 min. O activare standard a fost adoptată pentru toate probele; aceasta a constat din polarizarea catodică la −0,8 V, timp de 5 min.

Măsurătorile de potențial/timp au fost efectuate cu un potențiometru Feussner, utilizînd ca instrument de zero un galvanometru Multiflex cu o sensibilitate 10^{-9} A/mm. Potențialele au fost determinate în raport cu un electrod de calomel saturat (ECS). Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei (23 ± 1°C).

2. Rezultate experimentale

a. *Curbele anodice de polarizare.* Comportarea anodică a nichelului în soluții de acid formic este prezentată în figura 1.

Concentrația soluțiilor de acid formic influențează în mod diferit comportarea nichelului pe diferitele trepte de potențial ale curbei anodice. Astfel, în zona activă, creșterea concentrației acidului formic de la 5 la 80% deplasează curba cu circa 150 mV în direcția potențialelor negative. Maximul curbei anodice se deplasează spre valori mai pozitive ale potențialului odată cu mărirea concentrației acidului formic și crește ca valoare de la 5 la 20% HCOOH, după care scade ușor.

În soluții diluate, pînă la 20% HCOOH (curbele *1,2* și *3* din fig. 1), nichelul se pasivizează. În soluții mai concentrate există doar o tendință de scădere a curentului, fără să se atingă starea pasivă.

Se observă, deci, o strînsă corelație între concentrația acidului formic și apariția stării pasive. Pe măsura creșterii concentrației acidului starea pasivă se atinge la potențiale mai pozitive, iar curentul de dizolvare în stare pasivă este mai mare. Astfel, domeniul de pasivitate se îngustează de la circa 600 mV în soluție 5%, la 300 mV în soluție 10%, ca în soluția de HCOOH 20% să fie sub 100 mV. Chiar în soluții diluate de acid formic starea pasivă atinsă de nichel are o stabilitate redusă, valorile curenților de dizolvare în stare pasivă depășind 50 $\mu A/cm^2$.

b. *Curbe catodice de polarizare.* Figura 2 prezintă curbele catodice de polarizare a Ni-electrolitic în soluții de acid formic. Comportarea catodică a nichelului este, de asemenea, dependentă de concentrația acidului formic. Astfel, panta Tafel catodică scade de la 200 mV pe decadă, în soluțiile de HCOOH 5% la

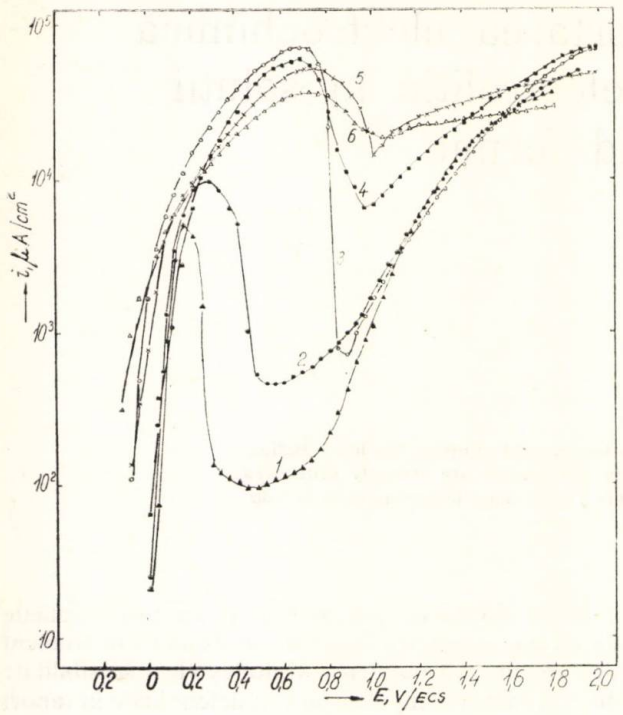


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a Ni în soluții de acid formic de diferite concentrații:
1 — 5%; *2* — 10%; *3* — 20%; *4* — 40%; *5* — 60%; *6* — 80%.

130 mV, în soluții de 20% și apoi crește iar la 200 mV în soluție de HCOOH 80%. Deci, valoarea pantei Tafel înregistrează un minim odată cu creșterea concentrației acidului.

Curentul de coroziune în stare activă, determinat prin extrapolarea curbei catodice în regiunea Tafel la potențialul de coroziune, prezintă un maxim la concentrația de HCOOH 20%. Prin urmare, în stare activă, soluțiile de acid formic de concentrație medie și mare sînt cele mai agresive.

c. *Curbe potențial/timp.* Curbele potențial/timp au fost trasate în scopul caracterizării comportării nichelului electrolitic la imersare de lungă durată în soluții de acid formic de diferite concentrații. Datele experimentale obținute sînt prezentate în figura 3.

În toate soluțiile testate nichelul prezintă o activare suplimentară în primele ore după imersare, după care potențialul de electrod se stabilizează la o valoare constantă, care se menține și după 48 ore. Valorile stabile ale potențialului de electrod sînt valori active, inferioare potențialului de pasivizare la toate concentrațiile acidului, ceea ce indică faptul că acidul formic este un mediu agresiv, în care oxigenul dizolvat nu acționează ca agent pasivant.

3. Discutarea rezultatelor

Tabelul 1 însumează principalii parametri electrochimici de coroziune și pasivizare pentru Ni-electrolitic în soluții de acid formic. Rezultatele experimentale obținute din cele trei tipuri de măsurători indică faptul că soluțiile de acid formic sînt agresive pentru Ni-electrolitic, soluțiile de concentrație medie fiind cele mai corosive. Astfel, în soluția de HCOOH 20%, densitățile de curent, atît în stare activă, cît și pasivă au prezentat valori maxime.

Se știe [3] că în soluțiile de concentrație medie, acidul formic prezintă grade de disociere mai mari și speciile predominante sînt $HCOO^-$ și H^+. Anionul $HCOO^-$, capabil să formeze combinații complexe cu metalul, este specia cea mai agresivă în procesul de coroziune. Conform mecanismului propus de H e u s l e r [4] pentru Fe și Co dizolvarea activă a Ni poate fi reprezentată prin ecuațiile:

$$Ni + H_2O \rightleftarrows NiOH + H^+ + e^- \quad (1)$$

sau:

$$Ni + H_2O \rightarrow NiOH^+ + H^+ + 2e^- \quad (1\ a)$$

$$NiOH^+ + H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O \quad (2)$$

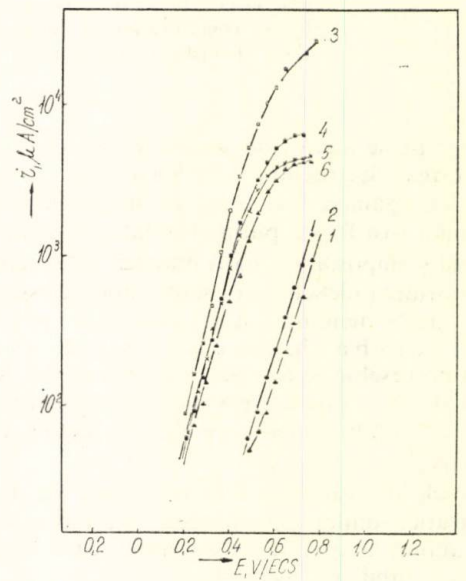


Fig. 2. Curbele catodice de polarizare a Ni în soluții de acid formic de diferite concentrații:
1 — 5%; *2* — 10%; *3* — 20%; *4* — 40%; *5* — 60%; *6* — 80%.

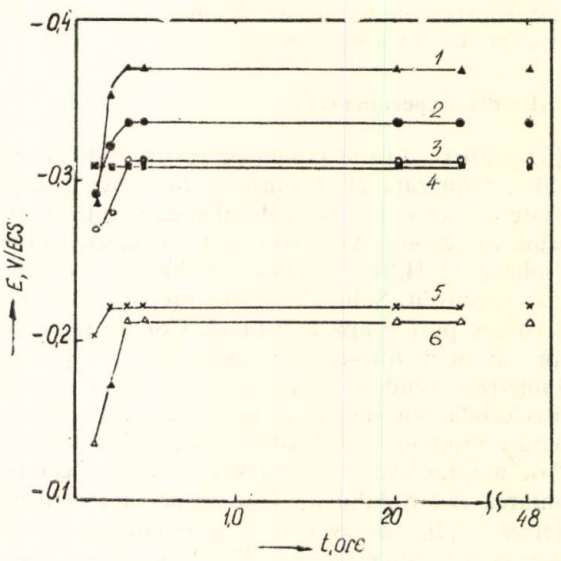


Fig. 3. Curbele potențial-timp pentru Ni în soluții de acid formic de diferite concentrații:
1 — 5%; *2* — 10%; *3* — 20%; *4* — 40%; *5* — 60%; *6* — 80%.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE COROZIUNE ŞI PASIVIZARE PENTRU Ni-ELECTROLITIC ÎN SOLUŢII DE ACID FORMIC

Concentraţia, % HCOOH	5	10	20	40	60	80
E'_{cor}, V/ECS	−0,350	−0,320	−0,270	−0,250	−0,200	−0,140
i_{cor} mA/cm²	0,0009	0,0012	0,252	0,126	0,05	0,016
E_p, V/ECS	−0,160	−0,280	−0,640	−0,720	−0,760	−0,760
i_a^{max}, mA/cm²	5,0	5,8	70,0	57,5	50,0	35,5
i_a^{min}, mA/cm²	0,06	0,455	0,69	6,3	10,4	18,2
E^2_{cor}, V/ECS	−0,385	−0,310	−0,350	−0,280	−0,225	−0,210

Notă

* E'_{cor} — potenţialul de coroziune după 1 oră de imersare; i_{cor}—densitatea curentului de coroziune; E_p — potenţialul de pasivizare; i_a^{max} — densitatea curentului anodic maxim, egală cu i_{crit} în soluţiile în care se produce pasivizarea; i_a^{min} — densitatea minimă a curentului anodic, egală cu i_p în soluţiile în care Ni se pasivizează; E^2_{cor} — potenţialul de coroziune după 48 ore de imersare în soluţie.

Potenţialele de pasivizare sînt cu atît mai pozitive cu cît este mai mică valoarea *p*H-ului, cu alte cuvinte ionii de hidrogen inhibă pasivizarea. S c h w a b e [1] propune să se menţină aceeaşi treaptă primară responsabilă pentru pasivizare:

$$Ni + H_2O \rightleftarrows NiOH + H^+ + e^- \quad (3)$$

urmată acum de formarea unui strat „pasiv" sau „inhibitor":

$$NiOH + H_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + H^+ + e^- \quad (3\,a)$$

$$Ni(OH)_2 \rightleftarrows NiO + H_2O \quad (3\,b)$$

$$Ni + H_2O \rightarrow NiO + 2H^+ + 2e^- \quad (4)$$

Astfel, diferenţa dintre dizolvarea activă conform ecuaţiilor (1) şi (1a) şi pasivizare (4) constă în faptul că în primul caz formarea ionilor $NiOH^+$ şi transformarea lor rapidă în ioni Ni^{2+} constituie procesul care determină viteza de reacţie, în timp ce în procesul de pasivizare, adiţia unui hidroxil este urmată rapid de adiţia celui de-al doilea.

În soluţii de acid formic nichelul se comportă conform acestui mecanism.

La concentraţii mici, disocierea acidului formic este slabă, concentraţia ionilor de hidrogen mică şi pasivizarea se produce. Creşterea concentraţiei de acid formic pînă la o anumită limită (mai mică de 40% HCOOH) este însoţită de mărirea gradului de disociere şi, deci, de mărirea concentraţiei ionilor de hidrogen, care, conform mecanismului propus, inhibă procesul de pasivizare. Adică, cu cît este mai mare activitatea ionilor de hidrogen, cu atît se cere o polarizare mai mare, fapt în concordanţă cu rezultatele experimentale (fig. 1).

Pe lîngă faptul că inhibă reacţia electrochimică de pasivizare, ionii de hidrogen pot degrada stratul pasiv şi pe cale pur chimică, independent de potenţial, astfel:

$$NiO + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O \quad (5)$$

reactivînd în acest fel metalul. În plus, anionii adsorbiţi specific pot să deplaseze oxigenul:

$$NiO + 2A^- \rightarrow NiA_2 + 2OH^- \quad (6)$$

Această reacţie este, de asemenea, favorizată de ionii H^+ care deplasează ionii OH^-. Există numeroase constatări referitoare la adsorbţia acidului formic şi a formiaţilor pe suprafaţa metalului [5,6]. La concentraţii mari ale anionului $HCOO^-$, acesta formează combinaţii complexe cu nichelul, şi procesul de reactivare se accelerează. Astfel, la concentraţii mici şi medii de acid formic, comportarea electrochimică a nichelului în soluţii de acid formic se prezintă ca o competiţie între reacţiile de dizolvare şi pasivizare; procesul de pasivizare este inhibat pe măsură ce creşte concentraţia soluţiilor, predominînd reactivarea metalului conform ecuaţiilor (5) şi (6). La concentraţii şi mai ridicate de acid formic (40, 60 şi 80% HCOOH), procesul de pasivizare este total inhibat; nichelul nu se pasivizează. Acest lucru este determinat, în primul rînd, de faptul că reacţia (4) se produce din ce în ce mai greu, pe măsură ce soluţia de acid formic conţine mai puţină apă, şi în al doilea rînd datorită reactivării metalului prin reacţia (6).

Valorile maxime ale curenţilor anodici sînt mai mici în soluţii de concentraţie ridicată, decît în soluţii de concentraţii medii (tabelul 1). Această comportare poate fi explicată prin faptul că, în soluţii de concentraţii mai ridicate, disocierea acidului este mai redusă şi scade aportul ionilor de hidrogen în procesul de reactivare.

În concluzie, se poate spune că nichelul electrolitic nu rezistă la coroziune în soluţii de acid formic şi nu poate fi protejat prin protecţie anodică, întrucît procesul de pasivizare nu este stabil, iar în soluţii de concentraţii mari, este irealizabil.

Bibliografie

1. E b e r s b a c h, U., S c h w a b e, K. şi R i t t e r, K., Electrochim. Acta, **12**, 1967, p. 927
2. A t a n a s i u, I. şi B a d e a, T. Rev. Roum. Chim., **19**, nr. 9, 1974, p. 1447
3. M a r t i n, D. L. şi R o s s o t t i F. J. Proc. Chem. Soc., 1959, p. 60
4. H e u s l e r, K. E., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, Phys. Chem. **62**, 1958, p. 582; **66**, 1962, p. 177
5. S c h w a b e, K. Z. Elektrochem., **61**, 1957, p. 744
6. B r e i t e r, M. W. Electrochim. Acta, **8**, 1963, p. 447, 457.

* * *

MOISE IENCIU
NICOLAE PANAIT
ION CONSTANTIN

Cercetări experimentale privind prelucrarea șisturilor bituminoase indigene cu HCl, în vederea obținerii Al_2O_3.I

D.C. 665.45:661.862.22

The solubilization process equation of the bituminous schist with HCl, has been established on the base of the absolute reaction speed. The optimum conditions of the schist calcination process have been established by thermodifferential and thermogravimetric analysis.

Scăderea resurselor mondiale energetice și minerale, corelată cu creșterea consumului de energie electrică și de metal, a determinat o intensificare a cercetărilor în vederea atragerii în circuitul economic a unor resurse cu caracteristici inferioare celor exploatate în prezent. Pe această linie, în ultimul timp, o atenție deosebită s-a acordat valorificării șisturilor bituminoase, atît din punct de vedere energetic, cît și metalurgic.

Șisturile bituminoase sînt roci metamorfice sau sedimentare cu compoziție și structură foarte diferite, reprezentînd, în general, argile amestecate în anumite proporții cu materii organice. Valorificarea complexă a șisturilor are în vedere utilizarea lor drept combustibil în centrale electrotermice (conținutul caloric este de circa 1 000—1 500 kcal/t), urmată de recuperarea substanțelor utile (aluminiu, fier) printr-o tehnologie metalurgică.

Realizarea acestui deziderat necesită rezolvarea unor probleme de ordin tehnologic, generate de cantitatea foarte mare de steril (circa 70%), de puterea calorică mică, de conținutul de minerale utile mic. Din punct de vedere metalurgic se impune stabilirea unei tehnologii adecvate care să ducă la obținerea unei alumine (Al_2O_3) corespunzătoare condițiilor impuse la electroliză.

Cenușile rezultate din arderea șisturilor conțin cantități apreciabile de Al_2O_3, pentru a cărui valorificare s-a elaborat pînă în prezent un număr mare de tehnologii, printre care se remarcă și aceea care utilizează ca agent de extracție soluții acide de HCl. Procedeul constă în leșierea șistului, în prealabil calcinat, cu soluții de HCl, cînd trece în soluție alumina și o parte din fier și titan, iar în reziduu se concentrează întreaga cantitate de silice. Din soluțiile obținute se extrage alumina, care, apoi în vederea îmbunătățirii calității ei se tratează prin una dintre următoarele metode:

— purificarea alcalină printr-un procedeu Bayer modificat;

— purificarea prin sinterizare cu sodă și calcar;

— purificarea prin precipitarea cu HCl gazos, combinată cu extracția cu eter izopropilic.

În această lucrare se tratează mecanismul și cinetica procesului de solubilizare a rocii cu HCl și se stabilesc pe cale experimentală condițiile optime de realizare a proceselor de calcinare și de solubilizare a șistului în mediu acid de HCl, precum și de purificare a soluțiilor de cloruri obținute.

1. Mecanismul și cinetica procesului de tratare a șistului cu soluții de HCl

Reacțiile principale care au loc în timpul solubilizării șisturilor cu HCl sînt de forma:

$$Me_2O_n + 2n\ HCl \rightarrow 2\ MeCl_n + nH_2O \qquad (1)$$

Procesul de clorurare a oxizilor metalici cu HCl are la bază următorul mecanism:

a) transportul agentului de clorurare la suprafața interfazică;

b) reacția chimică propriu-zisă la suprafața interfazică;

c) transportul produselor de reacție de la suprafața interfazică.

Cinetica procesului de solubilizare este condiționată de vitezele celor trei stadii constitutive.

Vitezele transportului de masă corespunzătoare stadiilor (*a*) și (*c*) sînt, în general, mai mici decît cele ale reacțiilor care au loc în vecinătatea suprafeței interfazice (*b*), din care cauză se creează o peliculă de soluție saturată care acoperă faza solidă.

Cantitatea de substanță difuzată în unitatea de timp prin unitatea de suprafață, perpendiculară pe direcția de difuziune (J), în moli/cm²s sau mg/cm²s, este:

$$J = \left(\frac{dc}{dt}\right)\frac{1}{S} \qquad (2)$$

sau:

$$J = D\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{c_0 - c}{d} \qquad (3)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D.S}{d}(c_0 - c) \qquad (4)$$

în care:

D este coeficientul de difuziune moleculară, $\frac{1}{\text{cm. s}}$;

c_0 — concentrația inițială, moli sau mg;

c — concentrația după timpul dt, moli sau mg;

d — grosimea stratului de difuziune, cm;
S — suprafața prin care se face difuziunea, cm².

În cazul în care cinetica procesului este condiționată de viteza transportului de masă, variația concentrației pe direcția de difuziune, pentru o reacție de forma $i(\alpha) \rightarrow J(\beta)$, se poate reprezenta schematic ca în figura 1-a.

Pentru stabilirea vitezei reacției, se consideră o reacție, în caz general, de forma:

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} C + D \tag{5}$$

unde:

K_1 este constanta vitezei de reacție de la stînga la dreapta;
K_2 — constanta vitezei de reacție de la dreapta la stînga;
(A), (B), (C), (D) — concentrațiile de echilibru la temperatura T_1.

La echilibru se obține:

$$K_{1_{T_1}}(A)(B) - K_{2_{T_1}}(C)(D) = 0 \tag{6}$$

Gradul de transformare realizat la o variație a temperaturii de la T_1 la T_2 se poate determina pe baza relației:

$$\frac{dx}{dt} = K_{1_{T_2}}(A - x)(B - x) - K_{2_{T_2}}(C + x)(D + x) \tag{7}$$

în care:

x este gradul de transformare;
$K_{1_{T_2}}$ — constanta vitezei de reacție de la stînga la dreapta la T_2;
$K_{2_{T_2}}$ — constanta vitezei de reacție de la dreapta la stînga la T_2.

Conform teoriei vitezelor absolute de reacție a lui Eyring:

$$K_{1_{T_1}} = \chi \frac{K.T_1}{h} e^{-\frac{\Delta G_1^*}{RT_1}} = \chi \frac{K.T_1}{h} e^{\frac{\Delta S_1^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_1^*}{RT_1}} \tag{8}$$

și:

$$K_{1_{T_2}} = \chi \frac{KT_2}{h} e^{-\frac{\Delta G_2^*}{RT_2}} =$$

$$= \chi \frac{KT_1}{h}\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) e^{\frac{\Delta S_1^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_1^*}{RT_1 + \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right)}} \simeq$$

$$\simeq \chi \frac{KT_1}{h}\left(1 + \frac{T}{T_1}\right) e^{\frac{\Delta S_1^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_1^*\left(1 - \frac{\Delta T}{T_1}\right)}{RT_1}} \simeq$$

$$\simeq \chi \frac{KT_1}{h} e^{\frac{\Delta S_1^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_1^*}{RT_1}} \cdot e^{\frac{\Delta H_1^* \Delta T}{RT_1^2}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) =$$

$$= K_{1_{T_1}} e^{\frac{\Delta H_1^*}{RT_1^2}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \tag{9}$$

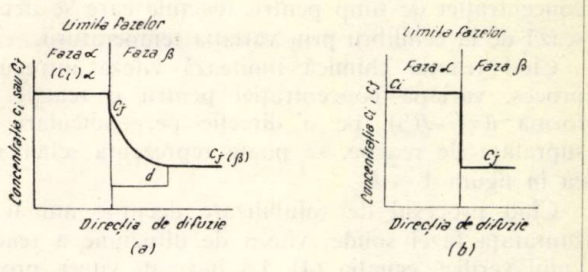


Fig. 1. Variația concentrației pe direcția de difuziune pentru o reacție de forma: $i(\alpha) \rightarrow J(\beta)$:
a — viteza procesului este controlată de transportul de masă;
b — viteza procesului este controlată de reacția chimică.

Analog, se pot scrie constantele vitezei de reacție de la dreapta la stînga la T_1 și T_2:

$$K_{2_{T_1}} = \chi \frac{KT_2}{h} e^{\frac{\Delta S_2^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_2^*}{RT_2}} \tag{10}$$

$$K_{2_{T_2}} = K_{2_{T_1}} e^{\frac{\Delta H_2^*}{RT_2^2}\left(1 + \frac{\Delta T}{T_2}\right)} \tag{11}$$

în care:

χ este factorul de corecție a constantei de echilibru;
K — constanta lui Boltzmann;
h — constanta lui Plank;
$\frac{KT}{h}$ — factor universal de frecvență.
$\Delta G^*, \Delta S^*, \Delta H^*$ — entalpia liberă, entropia și entalpia de activare a reacției.

Înlocuind valorile $K_{1_{T_2}}$ și $K_{2_{T_2}}$ în ecuația (7) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = K_{1_{T_1}}(A)(B)\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right)\left\{e^{\frac{\Delta H_1^* \Delta T}{RT_1^2}}\left[1 - \frac{x}{(A)}\right]\left[1 - \frac{x}{(B)}\right] - \right. \tag{12}$$

$$\left. - e^{\frac{\Delta H_2^* \Delta T}{RT_1^2}}\left[1 + \frac{x}{(C)}\right]\left[1 + \frac{x}{(D)}\right]\right\}$$

Deoarece $\frac{\Delta H_1^* \Delta T}{RT_1^2} \ll 1$, iar $\Delta H = \Delta H_1^* - \Delta H_2^*$, ecuația (12) devine:

$$\frac{dx}{dt} = K_{1_{T_1}}(A)(B)\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right)\left\{\frac{\Delta H \Delta T}{RT_1^2} - x\left[\frac{1}{(A)} + \frac{1}{(B)} + \right.\right. \tag{13}$$

$$\left.\left. + \frac{1}{(C)} + \frac{1}{(D)}\right]\right\}$$

sau:

$$\frac{dx}{dt} = K'(a - bx) \tag{14}$$

sau:

$$x = \frac{a}{b}(1 - e^{-bK't}) \tag{15}$$

Cu această relație se poate calcula dependența concentrației de timp pentru reacțiile care se deplasează de la echilibru prin variația temperaturii.

Cînd reacția chimică limitează viteza întregului proces, variația concentrației pentru o reacție de forma $i(\alpha) \rightarrow J(\beta)$, pe o direcție perpendiculară pe suprafața de reacție, se poate reprezenta schematic ca în figura 1 — *b*.

Cînd procesul de solubilizare decurge numai la suprafața fazei solide, viteza de difuziune a reactivului verifică ecuația (4). La început, viteza procesului de solubilizare este mai mare, deoarece concentrația reactivului este mare, și pe măsură ce reacția decurgere pe suprafața fazei solide se consumă din reactiv și, ca urmare, începe difuziunea reactivului din masa de soluție spre suprafața interfazică. După un timp foarte scurt se stabilește o stare staționară, la care viteza transportului molecular de reactiv devine egală cu viteza reacției chimice (18).

În ecuația (14), înlocuind $x = C_0 - C$, rezultă:

$$-\frac{dC}{dt} = K'(a - bC_0 + bC) \tag{16}$$

După un timp infinit mic se poate considera că:

$$-\frac{dc}{dt} = K'(a - bC_0) \tag{17}$$

$$K'(a - bC_0) = D\frac{C_0 - C}{d} \tag{18}$$

Din ecuația (18), se poate determina valoarea concentrației reactivului la suprafața de separare a fazelor:

$$C_0 = \frac{adK' + DC}{D + bdK'} \tag{19}$$

Înlocuind valoarea lui C_0 în ecuația (17) se obține:

$$-\frac{dC}{dt} = K'D\frac{a - bC}{D + bdK'} \tag{20}$$

Dacă difuziunea pe suprafață este mare, $D \gg bdK'$, mărimea bdK′ se poate neglija, și în acest caz viteza procesului de solubilizare este determinată numai de viteza reacției chimice, exprimată prin ecuația:

$$-\frac{dc}{dt} = K'(a - bc) \tag{21}$$

Dacă viteza reacției chimice este mai mare decît viteza procesului de difuziune ($bdK' \gg D$), viteza procesului de solubilizare este determinată de viteza de difuziune a reactivului la suprafața de separare interfazică:

$$-\frac{dc}{dt} = D\frac{a - bc}{bd} \tag{22}$$

Pe măsura pătrunderii frontului de reacție în interiorul particulelor, viteza procesului de solubilizare este mult influențată de grosimea stratului de difuziune interioară. Grosimea acestui strat crește proporțional cu cantitatea de reactiv care a reacționat:

$$d = K''(C_0 - C) \tag{23}$$

Substituind valoarea stratului de difuziune *d* în relația (20), rezultă:

$$-\frac{dc}{dt} = K'D\frac{a - bc}{D + bK'K''(C_0 - C)} \tag{24}$$

sau:

$$-\frac{dc}{dt} = K'D\frac{a - bc}{D + K'''(C_0 - C)} \tag{25}$$

în care: $K''' = b\,K'\,K''$.

Relația (25), care exprimă viteza procesului de solubilizare la variația temperaturii de la T_1 la T_2, a fost verificată pe baza rezultatelor experimentale obținute la solubilizarea șistului bituminos în soluții de HCl, prin comparare cu ecuația stabilită pe baza metodelor matematicii statistice.

Viteza procesului de solubilizare depinde de viteza de difuziune a reactivului, de viteza reacției chimice, de granulație și de forma particulelor de fază solidă (mărimile *D, K, a, b)*. De asemenea, creșterea temperaturii are o influență pozitivă asupra vitezei de solubilizare, deoarece atît viteza reacțiilor chimice, cît și a difuziunii se măresc o dată cu aceasta.

2. Analiza termică a șistului brut

Deoarece la baza metodelor acide de tratare a șisturilor bituminoase stă obligatoriu un proces termic de calcinare, prezintă mare importanță cunoașterea compoziției chimice și mineralogice a șistului brut, comportarea principalilor componenți la încălzire, precum și transformările care au loc la calcinare.

a. *Considerații mineralogice*

Mineralele principale care compun șisturile bituminoase sînt hidroaluminosilicații, cu formula generală: n $SiO_2.Al_2O_3.xH_2O$, din care mai frecvente sînt următoarele grupe:

— grupa caolinitului;
— grupa montmorillonitului;
— grupa haloisitului.

De asemenea, mai conțin: feldspați, cuarț, pirită, limonit, siderit etc.

Compoziția chimică a principalelor grupe de silicoaluminați este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Denumirea	Formula chimică	Compoziția chimică, %			Greutatea specifică, gf/cm³
		SiO_2	Al_2O_3	H_2O	
Caolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	46,6	39,5	13,9	2,2—2,6
Haloisit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	43,5	36,9	19,6	2,0—2,2
Montmorillonit	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + x\,H_2O$	49,3	21,0	29,7	—

Tabelul 2

Minerale	Caolinit	Haloisit Montmorillonit	Cuarţ	Feldspat	Siderit	Bitum + cărbune	Pirită	Limonit
%	38	28	2	1—2	6—7	21—23	1	1
Componenţi	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	P.C.	Altele Na_2O, K_2O, CaO, MgO		
%	28,7	9,10	46,59	1,36	12,25	2		

Comportarea hidroaluminaţilor în procesul de calcinare este legată, în special, de transformările care au loc la pierderea moleculelor de apă din reţeaua cristalină.

După felul legăturilor grupelor OH^- din reţea, apa este cedată la o temperatură mai scăzută sau mai ridicată.

În general, moleculele de apă nu sînt cedate la un punct fix de temperatură, ci ele sînt eliminate în mod progresiv cu ridicarea temperaturii.

b. *Analiza termică a şistului brut*

Analiza termică a avut drept scop stabilirea temperaturii optime de calcinare şi a timpului de menţinere la temperatura de calcinare. În acest scop s-au obţinut curbele de analiză termodiferenţială (ATD) şi curbele termogravimetrice (TG) pentru diferite temperaturi şi diferite durate de timp de menţinere la temperatură constantă. Compoziţia chimică şi mineralogică a şistului brut utilizat este dată în tabelul 2.

Pentru analiza termică s-a folosit un derivatograf în sistemul J. Paulik — L. Paulik — Erdey, a cărui schemă principală este dată în figura 2.

Condiţiile experimentale sînt redate în tabelul 3.

Curbele ATD (fig. 3) pun în evidenţă un efect termic exoterm la temperatura de 160°C, marcat printr-un maxim pe curbă. Acest efect termic se explică pe seama căldurii rezultate din arderea substanţelor organice conţinute în şist. Corespunzător acestui proces, curba TG (fig. 4, 5, 6) înregistrează o scădere în greutate.

La temperatura de 470°C are loc o transformare termică cu absorbţie de căldură, indicată pe curbele ATD printr-un minim. Acest proces endoterm se explică pe baza reacţiei de deshidratare a caolinitului, cu formarea metacaolinitului:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O \qquad (26)$$

Corespunzător procesului de deshidratare a caolinitului, curbele TG prezintă o scădere bruscă.

La temperatura de 550°C se înregistrează un efect termic exoterm datorat arderii sulfului conţinut sub formă de sulfuri, care anihilează consumul de căldură necesar deshidratării.

Analiza termodiferenţială pe intervalul 600—900°C nu a pus în evidenţă transformări termice. Greutatea, în schimb (curbele T G), scade în permanenţă pînă la sfîrşitul perioadei de încălzire, ceea ce confirmă ipoteza că hidroaluminosilicaţii nu pierd apa la o temperatură constantă, ci într-un interval mare de temperatură.

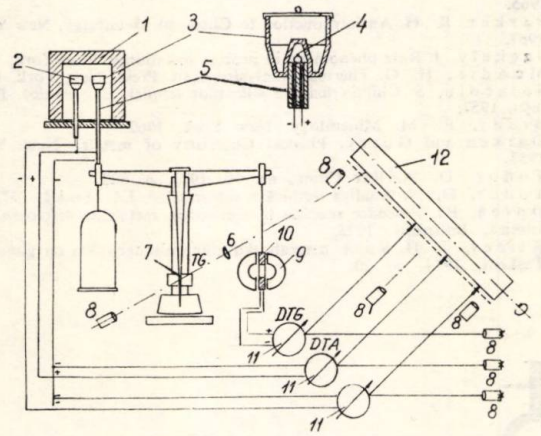


Fig. 2. Schema principială a derivatografului:
1 — cuptor; *2* — creuzet pentru proba inertă; *3* — creuzet pentru proba de studiat; *4* — termocuplu; *5* — tub de porţelan; *6* — lentilă; *7* — fantă; *8* — lampă; *9* — magnet; *10* — miez de fier; *11* — galvanometru; *12* — tambur cu hîrtie fotografică.

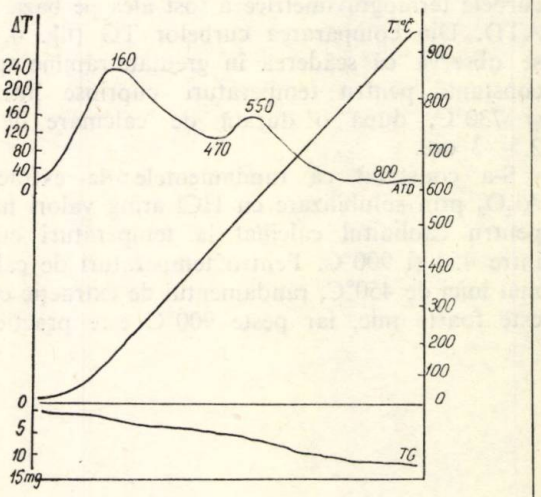


Fig. 3. Curbele termice pentru şistul bituminos pe intervalul 0—1 000°C:
ATD — curba de analiză termodiferenţială; *TG* — curba termogravimetrică; *T G D* — curba termogravimetrică derivată; *T* — temperatura, °C.

Tabelul 3

Nr. crt.	Proba	Cantitatea, g	Material inert	Viteza de încălzire, °C/min	Sensibilitatea			Temperatura de calcinare, °C	Timpul de calcinare, min
					T	ATD	TG, mg		
1	Șist brut	1,0	Al_2O_3	10	1 000	1/15	100	—	—
2	Șist brut	1,0	Al_2O_3	10	630	1/10	20	630	180
3	Șist brut	1,0	Al_2O_3	10	680	1/10	20	680	180
4	Șist brut	1,0	Al_2O_3	10	730	1/10	20	730	180

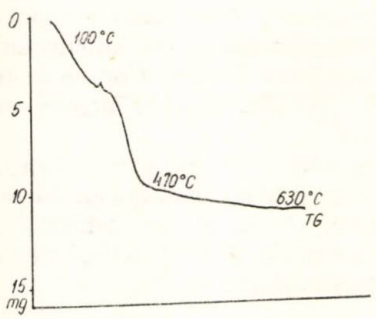


Fig. 4. Curba termogravimetrică la 630°C.

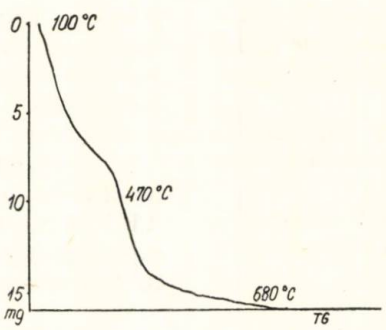


Fig. 5. Curba termogravimetrică la 680°C.

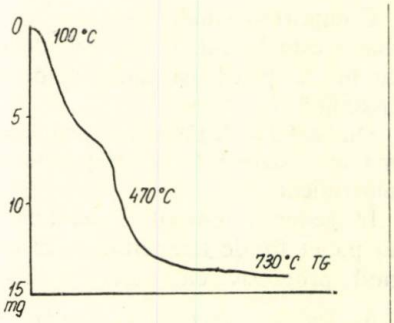


Fig. 6. Curba termogravimetrică la 730°C.

La temperaturi mai mari de 900°C poate avea loc reacția de descompunere a metacaolinitului în oxizi liberi:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2,$$

ceea ce influențează negativ procesul de solubilizare cu HCl.

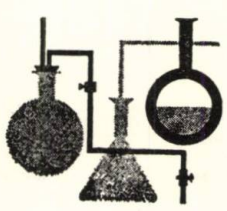
Pentru stabilirea temperaturii și a timpului optim de calcinare s-au trasat curbele termogravimetrice prin menținerea probelor timp de 3 ore la temperaturi de 630, 680, 730°C. Intervalul de temperatură pentru curbele termogravimetrice a fost ales pe baza curbei ATD. Din compararea curbelor TG (fig. 4, 5, 6) se observă că scăderea în greutate rămîne aproape constantă pentru temperaturi cuprinse între 680 și 730°C, după o durată de calcinare de circa 2,5—3 ore.

S-a constatat că randamentele de extracție a Al_2O_3 prin solubilizare cu HCl ating valori maxime pentru caolinitul calcinat la temperaturi cuprinse între 450 și 900°C. Pentru temperaturi de calcinare mai mici de 450°C, randamentul de extracție cu HCl este foarte mic, iar peste 900°C este practic, nul. Din punct de vedere cristalochimic, aceasta arată că Al_2O_3 se dizolvă progresiv în HCl pe măsura îndepărtării unei proporții echivalente de apă din caolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$). Prin eliminarea apei din rețeaua caolinitului, aceasta devine vulnerabilă la atacul cu HCl.

În concluzie, pe baza curbelor de analiză termodiferențială și termogravimetrică rezultă că temperatura optimă de calcinare se găsește în domeniul de temperatură 650—750°C, iar durata optimă a procesului de calcinare este de 2,5—3 ore.

Bibliografie

1. Eyring, H. Eyring, E. Modern Chemical Kinetics. New York, 1965.
2. Parker, R. H. An introduction to Chemical Metallurgy, New York, 1967.
3. Szekely, J. Rate phenomena in process metallurgy, New York, 1971.
4. Mc.Adie, H. G. Thermal Analysis, Acad. Press, New York, 1969.
5. Solacolu, S. Chimia fizică a silicaților tehnici. Ed. tehnică, București, 1957.
6. Brady, R. M. Mineralogy, New York, 1962.
7. Darken and Gurry, Phisical Chemistry of metals, New York, 1953.
8. Todor, D. N. Rev Chim., nr. 10, 1973, p. 822.
9. Todor, D. N. Analiza termică a mineralelor, Ed. tehnică, 1972.
10. Oprea, Fl. Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase. Ed. tehnică, București, 1975.
11. Klîcev, T. H. Kislot. pererabotka aliuminisoderj sîria na glinozem. Taşkent, 1974, p. 20.



CONSTANTIN CALISTRU
CORNELIA LEONTE
LIVIA IFRIM
ŞTEFAN RITTER

Contribuţii la cercetarea echilibrului procesului de carbonatare din industria sodei amoniacale

D.C. 661.321

The liquid-solid equilibrium in the carbonation process of ammoniacal brine has been studied for a wide range of values of the composition of ammoniacal brine and carbonatation degree. The data obtained have been presented in diagrammatic form which shows the influence of the chemical composition of the initial phase on the theoretical degree of sodium transformation. The diagrams and balance relations presented allow to establish the conditions required for the most adequate direction of the carbonatation process in industrial plants.

Carbonatarea saramurii amoniacale constituie procesul chimic fundamental din instalaţia industrială de obţinere a sodei calcinate. El reprezintă o variantă a procesului chimic tip dizolvare—reacţie chimică—formare şi creştere de germeni, fiind unul dintre cele mai complicate procese din industria anorganică [1,2].

Lucrările consacrate acestui proces se referă, în special, la mecanismul de reacţie şi la echilibrul procesului, atît sub forma echilibrului lichid—gaz, cît şi sub forma echilibrului lichid—solid [1,3,4]. Cunoaşterea mărimilor care caracterizează starea de echilibru prezintă o deosebită importanţă şi pentru conducerea industrială a procesului, deoarece permite stabilirea condiţiilor necesare obţinerii valorilor maxime pentru gradul teoretic de transformare a sodiului, unul dintre indicatorii principali ai eficienţei economice a liniei de sodă calcinată.

Pentru calculul echilibrului procesului de carbonatare se utilizează metoda analitică [4,5] şi metoda echilibrului de faze în sisteme cu reacţii chimice [1,6,7].

Dintre lucrările care tratează echilibrul lichid—solid, cele mai numeroase iau în considerare realizarea procesului la gradul maxim de carbonatare [6,8,9,10]. Un număr destul de mic de lucrări este consacrat cercetării echilibrului la grade de carbonatare mici, deşi în reactoarele industriale actuale nu se atinge gradul de carbonatare maxim [6,7,11,12].

În această lucrare s-a cercetat echilibrul lichid-solid în procesul de carbonatare pentru un interval mare de valori ale compoziţiei saramurii amoniacale şi ale gradului de carbonatare. În acest fel sînt cuprinse toate valorile pe care le pot lua aceşti factori în instalaţiile industriale, şi prin generalizarea datelor se pot obţine imediat fie valorile gradului teoretic de transformare a sodiului pentru condiţii de lucru date, fie mărimea parametrilor pentru realizarea valorilor maxime ale acestui grad.

1. Metoda folosită — pentru calculul echilibrului procesului de carbonatare

Pentru calculul echilibrului procesului de carbonatare, considerat un sistem cu cinci componenţi, care implică reacţia de dublu schimb (1), s-au folosit datele experimentale existente în literatură, generalizate, prin intermediul diagramei cubice [1,6,8]:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (1)$$

Astfel, în vederea construcţiei diagramei s-au utilizat datele obţinute de F e d o t e e v, la tem-

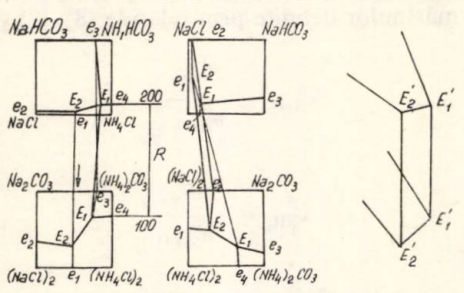


Fig. 1. Diagramele de calcul pentru sistemul cu cinci componenţi.

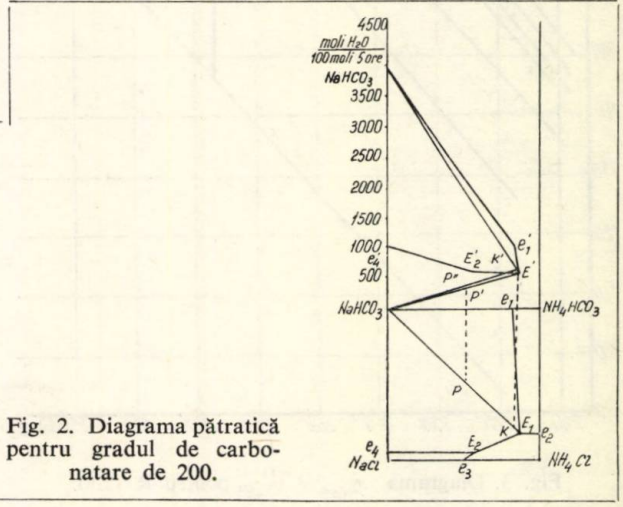


Fig. 2. Diagrama pătratică pentru gradul de carbonatare de 200.

peratura de 30°C [1,3] pentru gradul de carbonatare de 200 şi cele obţinute de M o n d a i n - M o n v a l, la temperatura de 15°C, pentru gradul de carbonatare de 100 [14]. S-au utilizat datele obţinute de M o n d a i n - M o n v a l la temperatura de 15°C deoarece în literatură lipsesc datele obţinute la 30°C pentru eutonicele care conţin carbonat de amoniu. Analiza variaţiei gradului de carbonatare cu temperatura pentru sistemele simple ale aceloraşi săruri permite acceptarea ipotezei că diferenţele dintre valorile compoziţiilor de echilibru, la grade de carbonatare cuprinse între 180 şi 200, nu sînt deosebit de mari şi, deci, concluziile pot fi utilizate convenabil.

Calculele grafice s-au efectuat prin intermediul diagramelor reprezentate în figurile 1 şi 2.

În continuare s-au elaborat ecuaţiile de bilanţ (2) sau (2′) şi (3), şi prin intermediul acestor ecuaţii şi al relaţiilor de definiţie (4) şi (5) s-a calculat gradul teoretic de transformare a sodiului:

$$n^0_{NaCl} + n^0_{NH_4HCO_3} + n^0_{H_2O} = n_{NaHCO_3} + n_{SA} \begin{matrix} x_{Cl^-} \\ x_{HCO_3^-} \\ x_{Na^+} \\ x_{NH_4^+} \\ x_{H_2O} \end{matrix} \quad (2)$$

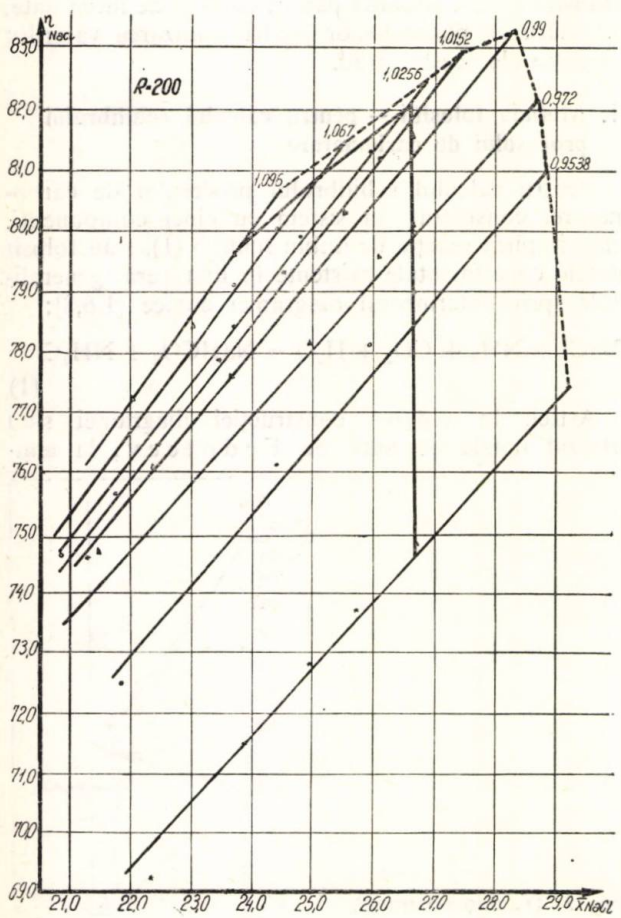


Fig. 3. Diagrama $\eta_{Na^+} - \bar{x}^0_{NaCl}$ pentru R = 200.

sau:

$$\begin{Bmatrix} x^0_{Cl^-} \\ x^0_{HCO_3^-} \\ x^0_{Na^+} \\ x^0_{NH_4^+} \\ x^0_{H_2O} \end{Bmatrix} = \frac{n_{NaHCO_3}}{n^0_{SA}} + \frac{n_{SA}}{n^0_{SA}} \begin{Bmatrix} x_{Cl^-} \\ x_{HCO_3^-} \\ x_{Na^+} \\ x_{NH_4^+} \\ x_{H_2O} \end{Bmatrix} \quad (2')$$

De aici, bilanţul pe componente poate fi calculat astfel:

$$n^0_{Cl^-} = n^0_{NaCl} = n^0_{SA}\, x^0_{Cl^-} = n_{SA}\, x_{Cl^-} = n_{Cl^-[\,]_l}$$

$$n^0_{HCO_3^-} = n^0_{NH_4HCO_3} = n^0_{SA}\, x^0_{HCO_3^-} = n_{NaHCO_3} +$$

$$+ n_{SA}\, x_{HCO_3^-} = n_{HCO_3^-[\,]_s} + n_{HCO_3^-[\,]_l}$$

$$n^0_{Na^+} = n^0_{NaCl} = n^0_{SA}\, x^0_{Na^+} = n_{NaHCO_3} + n_{SA}\, x_{Na^+} = \quad (3)$$

$$= n_{Na^+[\,]_s} + n_{Na^+[\,]_l}$$

$$n^0_{NH_4^+} = n^0_{NH_4HCO_3} = n^0_{SA}\, x^0_{NH_4^+} = n_{SA}\, x_{NH_4^+} = n_{NH_4^+[\,]_l}$$

$$n^0_{H_2O} = n^0_{SA}\, x^0_{H_2O} = n_{SA}\, x_{H_2O} = n_{H_2O[\,]_l}$$

Gradul teoretic de transformare a sodiului poate fi calculat cu ajutorul relaţiilor:

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^0_{NaCl[\,]_l} - n_{NaCl[\,]_l}}{n^0_{NaCl[\,]_l}} = \frac{n_{NaHCO_3[\,]_S}}{n^0_{NaCl[\,]_l}} \quad (4)$$

sau:

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^0_{Na^+[\,]_l} - n_{Na^+[\,]_l}}{n^0_{Na^+[\,]_l}} = \frac{n^0_{Cl^-[\,]_l} - n_{Na^+[\,]_l}}{n^0_{Cl^-[\,]_l}} =$$

$$= 1 - \frac{n^0_{SA}}{n^0_{SA}} \cdot \frac{x_{Na^+}}{x^0_{Cl^-}} = \frac{x_{Cl^-[\,]_l} - x_{Na^+[\,]_l}}{x_{Cl^-[\,]_l}} \quad (5)$$

Prin intermediul diagramelor de calcul şi al ecuaţiilor algebrice de bilanţ, s-a cercetat, pentru presiunea şi temperatura considerate, influenţa compoziţiei iniţiale asupra gradului teoretic de transformare a sodiului. Compoziţia iniţială s-a exprimat prin intermediul mărimilor definite prin relaţiile (8), (9) şi (10):

$$\mathring{x}^0_{H_2O} = \frac{n^0_{H_2O[\,]_l}}{n^0_{NaCl[\,]_l}} \quad (6)$$

$$\mathring{x}^0_{NH_3} = \frac{n^0_{NH_3[\,]_l}}{n^0_{NaCl[\,]_l}} \quad (7)$$

$$R = \frac{2\, n^0_{CO_2[\,]_l}}{n^0_{NH_3[\,]_l}} = \frac{2\, \mathring{x}^0_{CO_2[\,]_l}}{\mathring{x}^0_{NH_3[\,]_l}} \quad (8)$$

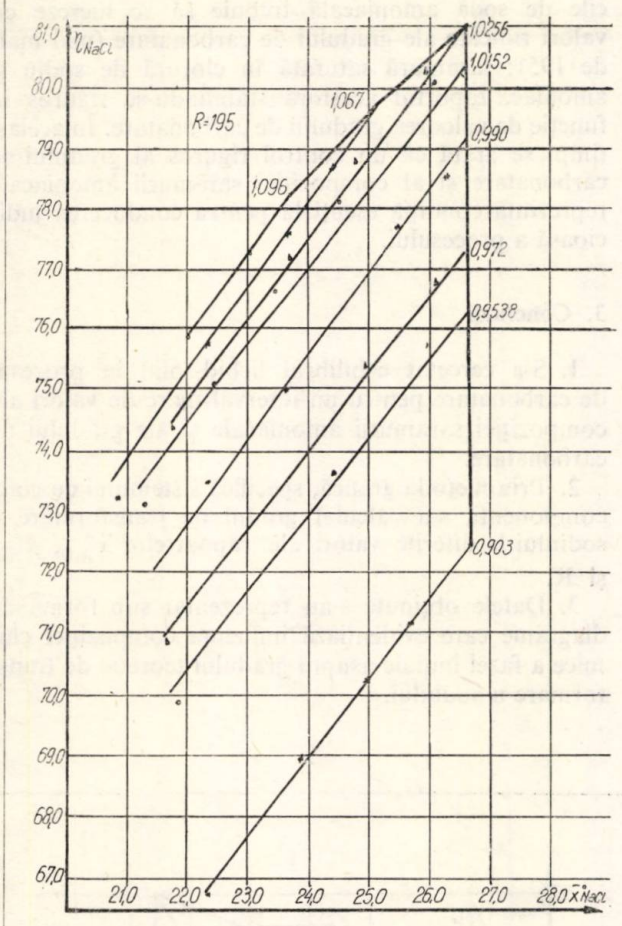


Fig. 4. Diagrama $\eta_{Na^+} - \bar{x}^0_{NaCl}$ pentru R=195.

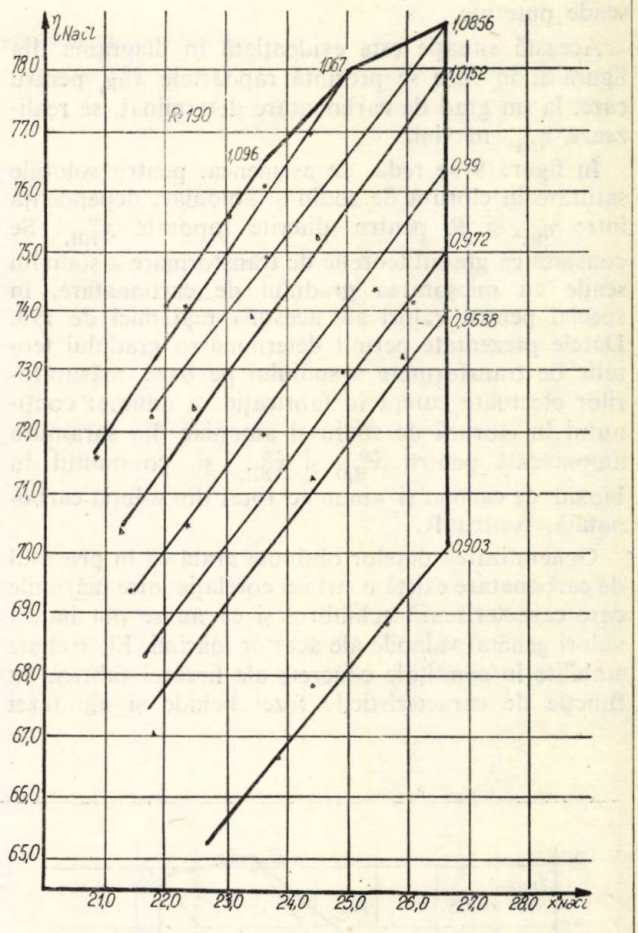


Fig. 5. Diagrama $\eta_{Na^+} - \bar{x}^0_{NaCl}$ pentru R=190.

Mărimile $\mathring{x}^0_{H_2O}$, $\mathring{x}^0_{NH_3}$ şi $R(\mathring{x}^0_{CO_2})$ reprezintă corespunzător gradul de diluare a saramurii iniţiale supuse carbonatării, gradul de saturare cu amoniac a aceleiaşi soluţii şi gradul de carbonatare a sistemului.

2. Rezultate obţinute

S-au calculat gradele de transformare a sodiului la echilibru pentru valori ale gradului de carbonatare cuprinse între 180 şi 200, interval în care sînt cuprinse şi valorile întîlnite în mod obişnuit în uzinele de sodă. Pentru fiecare grad de carbonatare s-a cercetat influenţa mărimilor $\mathring{x}^0_{H_2O}$ şi $\mathring{x}^0_{NH_3}$ asupra gradului teoretic de transformare a sodiului, calculîndu-se valorile corespunzătoare.

Pentru mărimea $\mathring{x}^0_{NH_3}$ s-au folosit valorile: 0,903, 0,972, 0,990 1,015, 1,0256, 1,067, 1,096, iar pentru mărimea $\mathring{x}^0_{H_2O}$ valori cuprinse în intervalul 9,17—9,40.

Datele rezultate s-au reprezentat pe diagrame care permit obţinerea imediată a gradului teoretic de transformare a sodiului, la cunoaşterea concentraţiei iniţiale a clorurii de sodiu în saramură amoniacală ($\bar{x}^0_{NaCl}$), a gradului de saturare în amoniac ($\mathring{x}^0_{NH_3}$) şi a gradului final de carbonatare (R). Astfel, pentru fiecare valoare a gradului de carbonatare, din intervalul menţionat, s-a reprezentat variaţia gradului teoretic de transformare a sodiului în funcţie de concentraţia în clorură de sodiu, exprimată în fracţii de masă, pentru anumite valori ale raportului $\mathring{x}^0_{NH_3}$. În figurile 3—7 sînt reprezentate aceste dependenţe pentru gradele de carbonatare de 200, 195, 190, 185 şi 180.

Utilizînd diagramele prezentate se pot obţine uşor valorile gradului teoretic de transformare a sodiului şi, pe această bază, se poate întocmi bilanţul teoretic numai cu ajutorul datelor de control curent al fabricaţiei, saramurii amoniacale şi soluţiei carbonatate. Datele obţinute se pot generaliza şi în alte forme, evidenţiindu-se influenţa specifică a unuia dintre factorii menţionaţi. Astfel, din figurile 3—7 se constată că la creşterea gradului de diluare, respectiv la scăderea concentraţiei în clorură de sodiu din saramura amoniacală, gradul teoretic de transformare a sodiului scade puternic pentru toate gradele de carbonatare şi pentru orice valoare a raportului $\mathring{x}^0_{NH_3}$. Din aceleaşi figuri se observă că, la utilizarea soluţiilor saturate în clorură de sodiu şi amoniac, pentru fiecare grad de carbonatare există o anumită valoare a raportului $\mathring{x}^0_{NH_3}$ pentru care se realizează gradul teoretic de transformare maxim. La mărirea

sau la scăderea raportului, gradul de transformare scade puternic.

Această situaţie este evidenţiată în diagrama din figura 8, în care se prezintă rapoartele $\mathring{x}^0_{NH_3}$, pentru care, la un grad de carbonatare determinat, se realizează η_{Na+} maxim.

În figura 9 se redă, de asemenea, pentru soluţiile saturate în clorură de sodiu şi amoniac, dependenţa între η_{Na+} şi R pentru diferite rapoarte $\mathring{x}^0_{NH_3}$. Se constată că gradul teoretic de transformare a sodiului scade cu micşorarea gradului de carbonatare, în special pentru valori ale acestuia mai mici de 195. Datele prezentate permit determinarea gradului teoretic de transformare a sodiului pe baza măsurătorilor efectuate curent în fabricaţie, şi anume: conţinutul în clorură de sodiu şi amoniac din saramura amoniacală pentru $\mathring{x}^0_{H_2O}$ şi $\mathring{x}^0_{NH_3}$ şi conţinutul în bioxid de carbon şi amoniac total din soluţia carbonatată, pentru R.

Generalizarea datelor obţinute arată că în procesul de carbonatare există o strînsă corelaţie între mărimile care caracterizează echilibrul şi că nu se pot indica valori general valabile ale acestor mărimi. Ele trebuie stabilite în condiţiile concrete ale fiecărei fabrici, în funcţie de caracteristicile fazei lichide şi ale fazei gazoase. Cercetările arată, de asemenea, că în fabricile de sodă amoniacală trebuie să se lucreze cu valori ridicate ale gradului de carbonatare (mai mari de 195); saramură saturată în clorură de sodiu şi amoniac, raportul acestora stabilindu-se riguros în funcţie de valoarea gradului de carbonatare. În acelaşi timp, se arată că un control riguros al gradului de carbonatare şi al compoziţiei saramurii amoniacale reprezintă condiţia esenţială pentru conducerea judicioasă a procesului.

3. Concluzii

1. S-a cercetat echilibrul lichid-solid în procesul de carbonatare pentru un interval mare de valori ale compoziţiei saramurii amoniacale şi ale gradului de carbonatare.

2. Prin metoda grafică, specifică sistemului cu cinci componenţi, s-a calculat gradul de transformare a sodiului la diferite valori ale rapoartelor $\mathring{x}^0_{H_2O}$, $\mathring{x}^0_{NH_3}$ şi R.

3. Datele obţinute s-au reprezentat sub formă de diagrame care evidenţiază influenţa compoziţiei chimice a fazei iniţiale asupra gradului teoretic de transformare a sodiului.

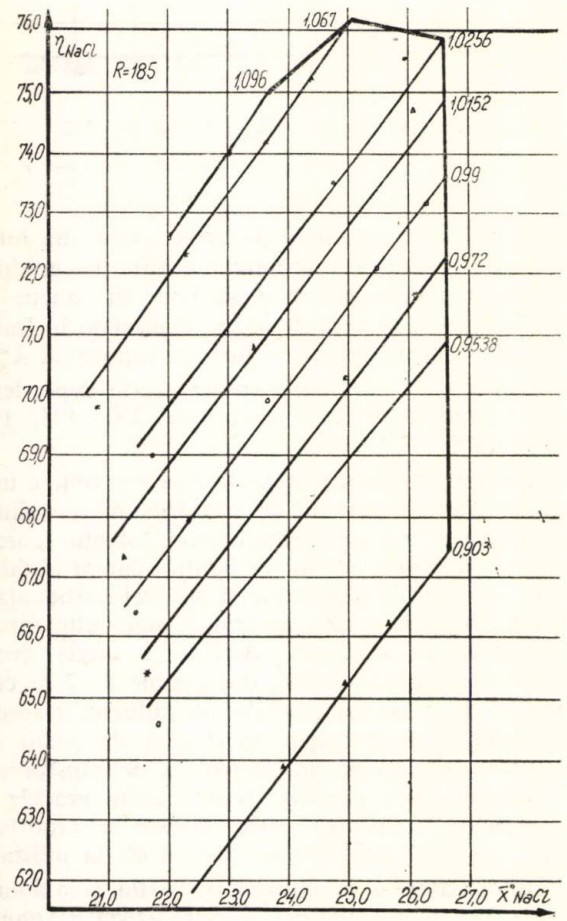


Fig. 6. Diagrama $\eta_{Na+} - \bar{x}^0_{NaCl}$ pentru R=185.

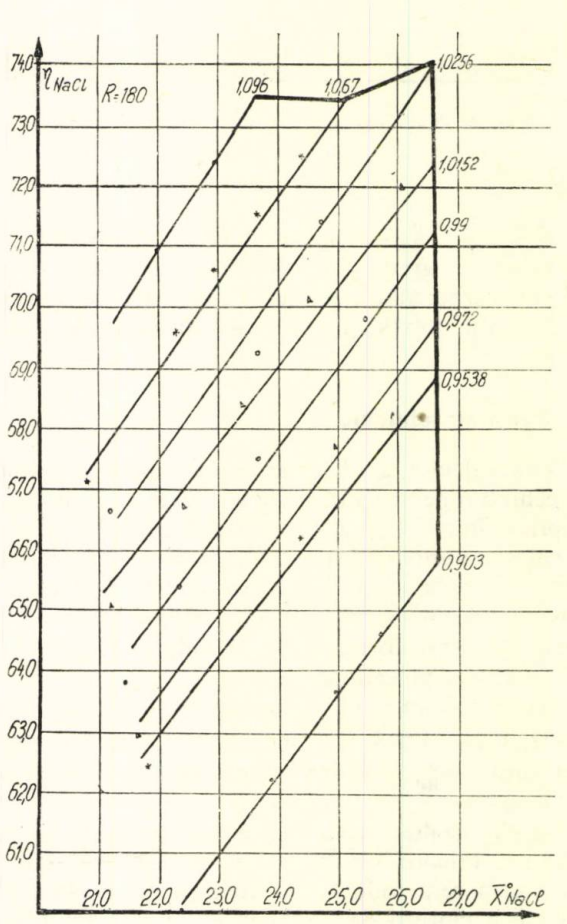


Fig. 7. Diagrama $\eta_{Na+} - \bar{x}^0_{NaCl}$ pentru R=180.

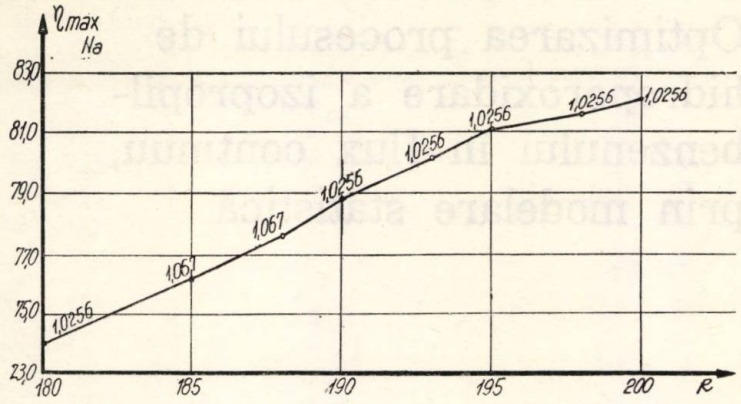


Fig. 8. Dependența $\eta_{Na}^{maxim} - R$

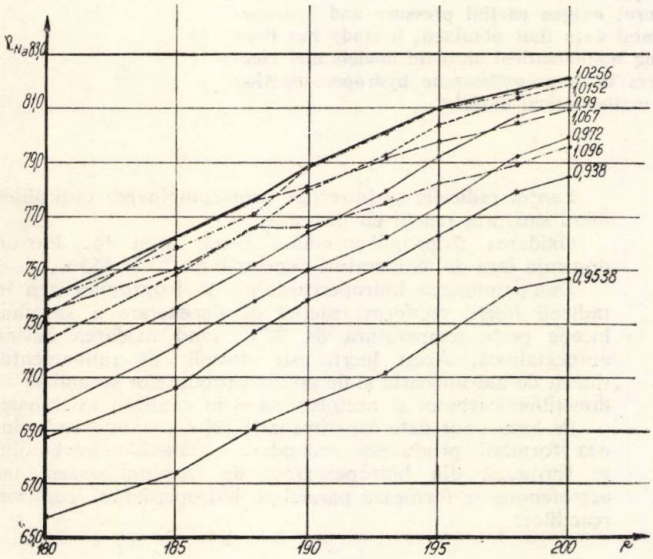


Fig. 9. Dependența $\eta_{Na^+} - R$ pentru diferite valori ale $\dot{x}^0_{NH_3}$

4. S-a elaborat sistemul ecuațiilor de bilanț teoretic de masă pentru procesul de carbonatare.

5. Diagramele și relațiile prezentate permit detașarea condițiilor pentru obținerea celor mai mari valori ale gradului teoretic de transformare a sodiului și, în același timp, pot fi utilizate pentru verificarea modului în care este condus procesul industrial.

Notații

n_{A_i} = număr de moli component A_i.
n_{SA} = număr de moli săruri anhidre.
x_{A_i} = fracția molară, component A_i.
$\bar{x}_{A_i}$ = fracția masică, component A_i.
η = grad de transformare.
l,s = lichid, solid.
[ ] = simbolul fazei.
0 = stare inițială.

Bibliografie

1. Calistru, C., Leonte C. Tehnologia substanțelor anorganice, EDP, București, 1972.
2. Fedoteev, P. P. Z. Phys. Chem., **49**, 1904, p. 162
3. Fedoteev, P. P. Z. Anorg. Chem., **17**, 1904, p. 1644
4. Sokin, I. N., Soloviova A. S. J. Prikl. Him., 6, 1953, p. 584
5. Te-Pan-Go Proizvodstvo sodî. Goshimizdat Moskva, 1948
6. Viktorov, M. M. Graficeskie rascioti v tehn. neorg. veşcestv. Himia, Leningrad, 1970.
7. Pischinger, E., Koneczny H. Przemysl Chemiczny, 1959, 3, p. 160
8. Mikulin, G. I. Trudî vses. inst. sod. prom. V, 1949, V. 137
9. Toporăscu, E. Compt. rend. Ac. Sci. Paris, 1922, 174, 871, 1922, 175, 269
10. Neumann, B., Domke, R. Z. Electrochem., 1928, 34, 136
11. Calistru, C., Leonte Cornelia Buletin I. P. Iași. IV (VIII), fasc. 3—4, 1958, p. 135
12. Koneczny, H., Bolinschi, I. Przemysl Chemiczny, **50**, 1971, **10**, p. 657
13. Fedoteev P. P. Z. ang. Chem., **44**, 1904, p. 1650
14. Mondain-Mouval, P. Compt. rend., 1922, **174**, p. 1016

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI SUPORT CATALITIC STABILIZAT

BREVET R.S.R. NR. 59649

Se prezintă un procedeu pentru obținerea unui suport catalitic cristalin, cu proprietăți acide și având o stabilitate termică ridicată, pe bază de aluminosilicat cristalin, utilizat în scopul distribuirii în mod uniform a centrilor acizi în masa suportului și al creșterii stabilității termice a acestuia. Se folosește un aluminosilicat în care raportul SiO_2/Al_2O_3 este cuprins între 3,8 și 5,6 și conținutul de ioni de sodiu între 8 și 10,5, care se supune unor operații de schimb ionic prin contractare cu clorură, sulfat sau azotat de amoniu, în mai multe cicluri, intercalate cu calcinări la temperaturi de 290—300°C, până la reducerea concentrației ionilor de sodiu la sub 3%. Materialul astfel obținut se supune apoi unor impregnări repetate cu soluții amoniacale de carbonat de magneziu, după fiecare impregnare având loc o calcinare la temperaturi de 300—320°C și, în final, se activează termic într-un mod cunoscut.

Dosar nr. 65.665
Data înregistrării: 21.01.1971
Data publicării: 30.11.1975

Int. Cl.: C 01 F7/34/1
B 01 J 11/00
Cl.: 12 m, 7/34/1
12 g, 4/01

Autori:
Chim. Emil Radu Russe
Ing. Ion Vasile Nicolescu

Titular:
Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice — Ploiești

LADISLAU CSOMONTANYI
NICOLAE CALCIU
IULIU VLAD

Optimizarea procesului de hidroperoxidare a izopropilbenzenului în flux continuu, prin modelare statistică

D.C.547.535.1: 66.094.3

In a reactor with continuous running, one has investigated the variations in the rate and selectivity of the reaction for isopropylbenzene hydroperoxidation in alkaline medium dependent on working temperature, oxigen partial pressure and hydroperoxide concentration. With the experimental data thus obtained, a study has been carried out concerning the influences using mathematical statistic models and electronic computations. Optimum parameters in isopropylbenzene hydroperoxidation stand for the solutions of the established mathematical model.

Metoda obţinerii concomitente a fenolului şi a acetonei din izopropilbenzen se numără printre tehnologiile chimice care s-au aplicat pe scară industrială în ultimii 25 de ani. Primele instalaţii industriale care foloseau acest procedeu au fost puse în funcţiune în anul 1949 în U.R.S.S. şi în 1953 în Canada [1].

Datorită avantajelor economice pe care le prezintă, acest procedeu a căpătat o mare dezvoltare, în prezent peste 60% din producţia mondială de fenol realizîndu-se pe această cale.

Fazele principale ale procedeului sînt:

a. Obţinerea izopropilbenzenului prin alchilarea benzenului cu propilenă:

$$C_6H_6 + CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[cat.]{} C_6H_5-C(CH_3)_2H$$

b. Oxidarea izopropilbenzenului cu aer sau oxigen la hidroperoxid de izopropilbenzen:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2H + O_2 \rightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$$

c. Descompunerea hidroperoxidului de izopropilbenzen în prezenţa catalizatorilor acizi, cu formare de fenol şi acetonă:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH \xrightarrow[H^+]{} C_6H_5-OH + CH_3COCH_3$$

Obţinerea hidroperoxidului de izopropilbenzen prin oxidarea izopropilbenzenului în fază lichidă ridică o serie de probleme legate atît de fiabilitatea procesului prin cantităţile mari de peroxid organic care se vehiculează, cît şi de formarea produselor secundare, care duc la mărirea consumului de materie primă.

Oxidarea izopropilbenzenului la hidroperoxid decurge după mecanismul general al autooxidării hidrocarburilor:

iniţierea lanţului $\quad RH \xrightarrow{O_2} R. + HO_2.$

propagarea lanţului
$$\begin{cases} R. + O_2 \rightarrow R-OO. \\ R-OO. + RH \rightarrow R-OOH + R. \end{cases}$$

degenerarea lanţului $\quad R-OOH \rightarrow R-O. + HO.$

întreruperea lanţului
$$\begin{cases} R. + R. \rightarrow R-R \\ R. + R-OO. \rightarrow R-OO-R \\ 2R-OO. \rightarrow R_1COR_2 + R-OH + O_2 \end{cases}$$

Iniţierea lanţului radicalic se face prin interacţiunea oxigenului dizolvat cu hidrocarbura. Radicalul format reacţionează cu oxigenul şi formează un radical peroxidic, care prin extragerea unui atom de hidrogen formează hidroperoxidul stabil şi radicalul necesar propagării lanţului. Hidroperoxidul acumulat se descompune relativ încet în radicali liberi, mărind astfel viteza de reacţie.

Lanţul radicalic se întrerupe prin combinarea radicalilor liberi sau prin reacţii cu peretele.

Oxidarea izopropilbenzenului poate avea loc într-un domeniu larg de temperaturi cuprins între 20 şi 150°C.

Descompunerea hidroperoxidului de izopropilbenzen în radicali liberi, conform reacţiei de degenerare a lanţului, începe peste temperatura de 90°C, cînd oxidarea devine autocatalitică. Acest lucru este dovedit de randamentul ridicat de hidroperoxid şi de apariţia produselor secundare — dimetilfenilcarbinol şi acetofenonă — în cantităţi însemnate.

Pe baza unor date experimentale [2] s-a stabilit succesiunea formării produselor secundare — dimetilfenilcarbinolul se formează din hidroperoxidul de izopropilbenzen, iar acetofenona se formează paralel cu hidroperoxidul, conform reacţiilor:

$$C_6H_5C(CH_3)_2H + O_2 \rightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2OO. \rightarrow C_6H_5COCH_3$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH$$

Hidroperoxidarea izopropilbenzenului este exotermă, căldura de reacţie fiind de −27,8 kcal/mol [3].

Impurităţile din materia primă şi produsele de reacţie care apar în cursul oxidării influenţează viteza de reacţie. Astfel, benzenul, toluenul, oligomerii propenei, în concentraţii de sub 1% mol, se comportă ca substanţe inerte şi nu influenţează reacţia de hidroperoxidare a izopropilbenzenului; în schimb, compuşii cu sulf, aminele şi fenolii au o acţiune puternică de inhibare asupra autoxidării, chiar în concentraţii foarte mici [4].

Produsele secundare ale oxidării — acetofenona şi dimetilfenilcarbinolul — măresc viteza de reacţie prin creşterea vitezei de descompunere a hidroperoxidului în radicali liber [5]. Este interesant că acidul formic format în cursul oxidării inhibă reacţia la concentraţii mai mari de 0,02%gr, în timp ce acizii carboxilici şi dicarboxilici, ca acidul stearic, acidul abietic, acidul adipic etc., nu influenţează viteza de reacţie. De asemenea, apa nu influenţează reacţia de hidroperoxidare a izopropilbenzenului. Acest lucru a fost dovedit prin oxidarea izopropilbenzenului în prezenţă de apă marcată cu O^{18} [6].

Substanţele bazice (hidroxizii, carbonaţii şi bicarbonaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase) măresc viteza de oxidare a izopropilbenzenului, prin neutralizarea acizilor formaţi în cursul oxidării şi prin formarea unor complecşi cu hidroperoxidul, care la temperaturi de 100−110°C se descompune uşor în radicali liberi. Astfel, o serie de lucrări şi brevete tratează despre accelerarea oxidării în prezenţa hidroxidului de sodiu şi a carbonatului de sodiu [7], a stearatului de sodiu [8], a adipatului de sodiu [9], a sării de sodiu a hidroperoxidului de izopropilbenzen [10] etc.

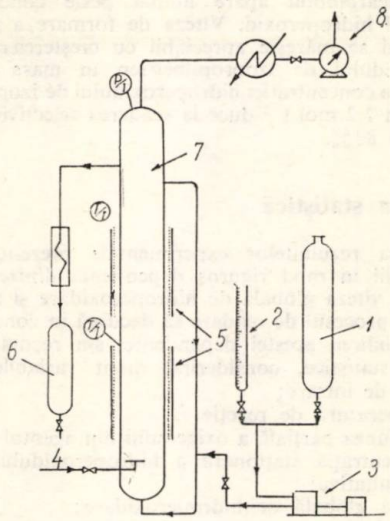


Fig. 1. Instalaţia de hidroperoxidare a izopropilbenzenului în flux continuu:

1 — vas dozator de izopropilbenzen; *2* — vas dozator de catalizator; *3*—pompă dozatoare; *4*—alimentare cu aer; *5*—încălzire electrică; *6*—vas colector pentru hidroperoxidul de izopropilbenzen; *7*—reactor de oxidare; *8* - contor de gaze.

Industrial, hidroperoxidarea se realizează în sistem eterogen gaz—lichid, în flux continuu, în reactoare izoterme. În aceste condiţii, intensificarea procesului de hidroperoxidare se poate realiza prin îmbunătăţirea contactării fazelor [11] şi prin creşterea presiunii parţiale a oxigenului în sistem [12].

În această lucrare se prezintă condiţiile optime de hidroperoxidare a izopropilbenzenului în flux continuu prin modelare statistică.

Partea experimentală

Materia primă

Pentru efectuarea oxidării s-a folosit izopropilbenzen obţinut prin alchilarea benzenului cu propenă în prezenţa unui catalizator de acid fosforic, depus pe kieselgur. Puritatea izopropilbenzenului a fost stabilită cromatografic şi a variat între 99,90 şi 99,95% gr. Ca adaos bazic s-a folosit sarea de sodiu a hidroperoxidului de izopropilbenzen sub formă de soluţie apoasă de 30% gr. Agentul de oxidare a fost aerul comprimat din butelii.

Descrierea aparaturii şi a modului de lucru

Instalaţia folosită pentru hidroperoxidarea izopropilbenzenului (fig. 1) constă dintr-un reactor, cu amestecare perfectă, pe principiul gaz-liftului, confecţionat din oţel inoxidabil. Reactorul de oxidare a fost prevăzut cu: pompă de alimentare cu izopropilbenzen şi catalizator; sistem de injecţie şi dispersare a aerului în masa de reacţie; sistem de încălzire electrică; colector şi răcitor de produs oxidat; sistem de menţinere a presiunii şi de măsurare a abgazelor şi aparatură pentru măsurarea temperaturii şi a presiunii.

În decursul experienţelor de oxidare pe flux continuu, temperatura, presiunea, concentraţia de hidroperoxid şi *p*H-ul mediului de reacţie s-au menţinut la valoare constantă timp de 6—10 ore, prin alimentarea corespunzătoare a reactorului de oxidare. Cunoscînd cantitatea de izopropilbenzen alimentată, respectiv cantitatea de masă de reacţie colectată pe unitatea de timp, se pot calcula viteza şi selectivitatea reacţiei de hidroperoxidare.

Formule de calcul

Calculul vitezei reacţiei de hidroperoxidare s-a făcut cu relaţia [13]:

$$W = \frac{(C_s - C_i)\,xF}{V} \qquad (1)$$

unde:

W este viteza globală de hidroperoxidare, $mol.l^{-1} \cdot s^{-1}$;
C_s — concentraţia de hidroperoxid în regim staţionar, $mol.l^{-1}$;
C_i — concentraţia de hidroperoxid în materia primă, $mol.l^{-1}$;
F — debitul oxidatului colectat, $l.s^{-1}$;
V — volumul de reacţie, l.

Selectivitatea reacţiei de hidroperoxidare s-a calculat cu relaţia:

$$S = \frac{\text{moli hidroperoxid format}}{\text{moli izopropilbenzen consumat}} \times 100 \qquad (2)$$

Metode de analiză

În timpul experimentărilor au fost efectuate următoarele analize pentru produsul de reacţie:

— concentraţia hidroperoxidului de izopropilbenzen a fost determinată iodometric;

— concentraţia dimetilfenilcarbinolului şi a acetofenonei a fost determinată cu ajutorul spectrometriei în I.R.

Alcalinitatea mediului de reacţie a fost urmărită prin determinarea *p*H-ului extractului apos, iar concentraţia oxigenului din gazele reziduale s-a determinat cu ajutorul aparatului Orsat.

Rezultate obţinute şi interpretarea lor

Experienţele de oxidare a izopropilbenzenului au fost efectuate în condiţii hidrodinamice astfel alese, încît procesul să fie controlat de cinetica de reacţie.

Condiţiile experimentale au fost variate în următoarele limite:

— temperatura, între 100 şi 110°C;

— presiunea parţială a oxigenului în agentul de oxidare, între 0,147 şi 1,260 ats.;

— concentraţia staţionară a hidroperoxidului de izopropilbenzen, între 0,45 şi 2,2 $mol.l^{-1}$.

Pe baza datelor experimentale obţinute s-a calculat şi s-a reprezentat variaţia vitezei reacţiei de oxidare şi a selectivităţii în funcţie de cîte un parametru.

Astfel, în figura 2 este redată variaţia vitezei de oxidare şi a selectivităţii în funcţie de presiunea parţială a oxigenului în sistem, la temperatura de 105°C şi concentraţia staţionară a hidroperoxidului de ~ 1,35 $mol.l^{-1}$. Se observă că viteză de formare a hidroperoxidului de izopropilbenzen creşte cu mărirea presiunii parţiale a oxigenului de la 0,147 la 1,260 ats, după care atinge un palier. De asemenea, se observă că viteza de formare a produselor secundare — dimetilfenilcarbinol şi acetofenonă — creşte puţin cu mărirea presiunii parţiale a oxigenului.

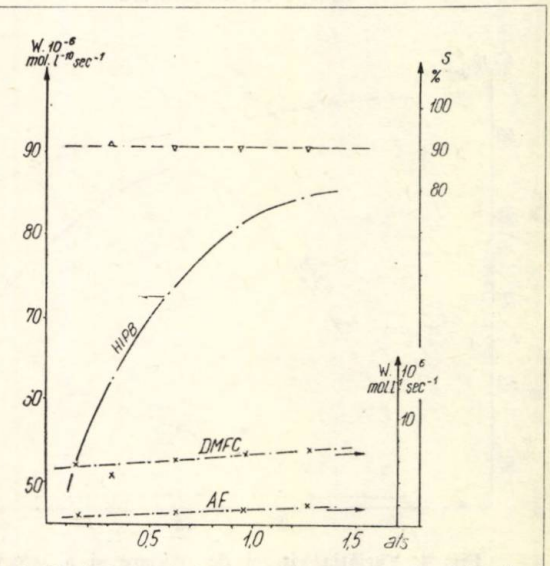


Fig. 2. Variaţia vitezei de oxidare şi a selectivităţii în funcţie de presiunea parţială a oxigenului.

Selectivitatea reacţiei de hidroperoxidare suferă o variaţie neglijabilă în raport cu presiunea parţială a oxigenului, menţinîndu-se la o valoare de aproximativ 91%.

În figura 3 este redată variaţia vitezei de hidroperoxidare şi a selectivităţii, în funcţie de temperatură, la presiunea parţială a oxigenului de 0,945 ats şi concentraţia staţionară a hidroperoxidului de ~ 1,33 mol.l^{-1}.

Viteza de formare a hidroperoxidului de izopropilbenzen, după cum se observă din figură, creşte aproape liniar cu mărirea temperaturii de la 100 la 110°C, la fel şi viteza de formare a acetofenonei. Curba reprezentînd variaţia vitezei de formare a dimetilfenilcarbinolului cu temperatura are o formă parabolică. Selectivitatea reacţiei de hidroperoxidare scade de la 95 la 82% cu creşterea temperaturii de la 100 la 110°C.

În figura 4 este redată variaţia vitezei şi a selectivităţii reacţiei de oxidare în funcţie de concentraţia hidroperoxidului de izopropilbenzen în sistemul de reacţie, la presiunea parţială a oxigenului de 0,945 ats şi la temperatura de 105°C. Se observă că viteza de hidroperoxidare creşte cu mărirea concentraţiei hidroperoxidului în sistem, atingînd un maxim la concentraţia de ~ 1,500 mol.l^{-1}, după care scade. Viteza de formare a acetofenonei rămîne aproape constantă în limitele de variaţie a concentraţiei hidroperoxidului, iar dimetilfenilcarbinolul apare numai peste concentraţia de 1,0 mol.l^{-1} hidroperoxid. Viteza de formare a dimetilfenilcarbinolului se măreşte apreciabil cu creşterea concentraţiei hidroperoxidului de izopropilbenzen în masa de reacţie. O creştere a concentraţiei hidroperoxidului de izopropilbenzen de la 0,5 la 2,2 mol.l^{-1} duce la scăderea selectivităţii reacţiei de la 98 la 82%.

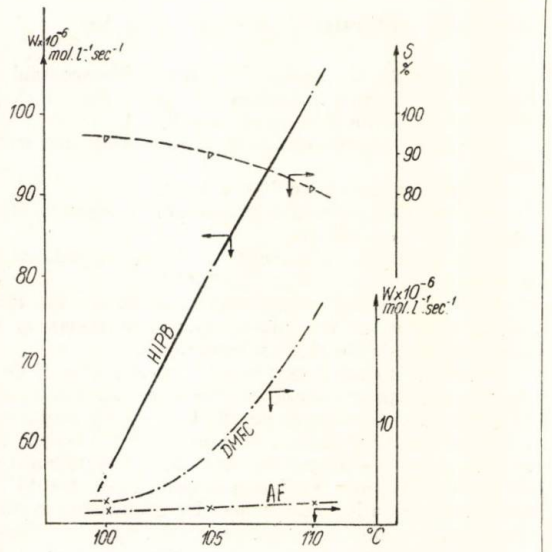


Fig. 3. Variaţia vitezei de oxidare şi a selectivităţii în funcţie de temperatură.

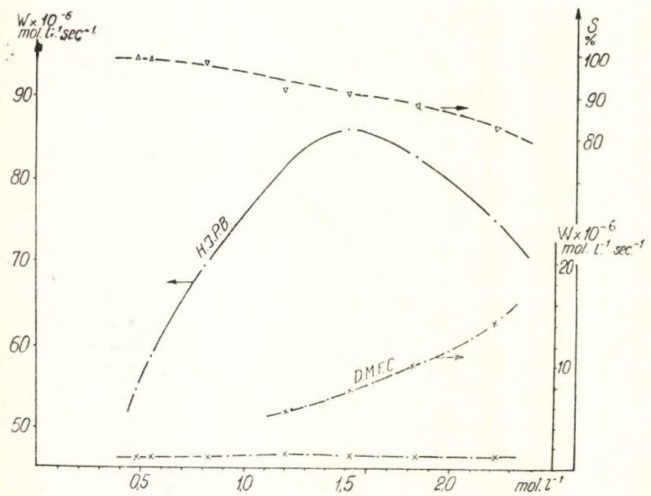


Fig. 4. Variaţia vitezei de oxidare şi a selectivităţii în funcţie de concentraţia de hidroperoxid.

Modelarea statistică

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate, nu se poate stabili în mod riguros dependenţa dintre parametrii procesului, viteza globală de hidroperoxidare şi selectivitate, astfel încît procesul de oxidare să decurgă în condiţii optime. Pentru stabilirea acestei dependenţe, s-a recurs la metoda modelării statistice, considerînd drept variabile următorii parametrii de intrare:

– temperatura de reacţie;
– presiunea parţială a oxigenului din agentul de oxidare;
– concentraţia staţionară a hidroperoxidului în sistem, iar ca rezultative:
– viteza globală de hidroperoxidare;
– selectivitatea.

Avînd în vedere variaţia acestor mărimi, funcţie de cîte un parametru de intrare, pentru viteza de reacţie (W) s-a presupus relaţia:

$$W = a_0 + a_1x_1 + \frac{a_2}{x_2} + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + \frac{a_{22}}{x_2^2} + a_{33}x_3^2 \qquad (3)$$

iar pentru selectivitatea (S), relaţia:

$$S = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{33}x_3^2 \qquad (4)$$

unde:

x_1 este temperatura, °C;
x_2 – presiunea parţială a oxigenului, ats;
x_3 – concentraţia produşilor de reacţie, mol.l^{-1};
a_1, a_2, a_3, a_{11}, a_{22}, a_{33}, b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{33} – coeficienţi de regresie;
a_0, b_0 – valori de intercepţie.

Deoarece setul de experienţe care a stat la baza trasării curbelor de variaţie a vitezei de reacţie şi a selectivităţii în funcţie de cîte un parametru de intrare nu a fost obţinut pe baza unui plan elaborat cu ajutorul metodelor statistice, experienţele nu au fost uniform repartizate în clase de variaţie. Aceasta a impus efectuarea unui număr de opt experienţe suplimentare după un plan factorial, pentru mărirea gradului de încredere în predicţia ecuaţiilor presupuse.

Calculul coeficienţilor de regresie şi al valorilor de intercepţie s-a făcut cu ajutorul metodei de „regresie multiplă selectivă (REMUS) * avînd la bază rezultatele experimentale prezentate în tabelul 1. Pe baza acestora, s-au obţinut datele modelării statistice, care sînt prezentate sub formă de tabele.

Astfel, în tabelul 2 sînt cuprinşi parametrii statistici ai variabilelor, iar în tabelul 3, coeficienţii de corelaţie dintre variabile. Din datele tabelului 3 se observă că între parametrii de intrare nu există interacţiuni, valorile lor fiind mai mici decît cele tabelate [14]. Coeficienţii de corelaţie dintre variabile arată că presiunea parţială a oxigenului nu influenţează semnificativ selectivitatea, valoarea sa de 0,02882 fiind practic nulă.

În tabelul 4 se dau valorile coeficienţilor de regresie pentru ecuaţia vitezei de reacţie (1), calculaţi la nivelele de semnificaţie de 0,10; 0,05; 0,01 şi 0,001. De asemenea, cuprinde şi indicatorii statistici ai acestei ecuaţii, ale căror valori indică o legătură aproape funcţională între viteza de reacţie şi parametrii de intrare incluşi în analiză. Se observă că eroarea faţă de medie este de 4,9%.

Datele calculate pentru viteza de reacţie cu ajutorul acestei ecuaţii şi cele experimentale sînt prezentate în tabelul 5. Din date se poate observa o corelaţie satisfăcătoare între valorile experimentale şi cele calculate.

* Regresie multiplă selectivă – metodă a matematicii statistice de eliminare a parametrilor cu influenţă nesemnificativă asupra caracteristicilor rezultative.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE

Nr. crt.	x_1	x_2	x_3	W	S
1	100	0,945	1,308	55,83	94,70
2	105	0,945	1,336	80,83	90,45
3	110	0,945	1,334	102,77	82,34
4	105	0,147	1,394	51,47	89,01
5	105	0,315	1,348	62,50	91,58
6	105	0,630	1,280	73,63	91,04
7	105	1,260	1,296	84,16	90,60
8	105	0,945	0,488	54,55	98,84
9	105	0,945	0,541	58,25	98,95
10	105	0,945	0,821	69,36	93,10
11	105	0,945	1,192	75,00	91,27
12	105	0,945	1,511	86,00	90,37
13	105	0,945	1,815	83,05	88,10
14	105	0,945	2,208	75,08	83,06
15	102	0,462	0,7724	47,68	97,00
16	107	0,462	0,6690	59,43	88,50
17	102	1,092	0,6998	52,43	96,70
18	107	1,092	0,7002	69,55	88,61
19	102	1,092	1,856	65,46	86,36
20	107	1,092	2,007	81,50	79,64
21	102	0,462	1,992	54,02	87,56
22	107	0,462	1,969	63,61	81,32

Tabelul 2

PARAMETRII STATISTICI AI VARIABILELOR

Variabile	Nr. variabilei	Medii	Abatere standard	Coeficient de variaţie
Temperatură	1	104,818182	2,145532	2,05
Presiune O_2	2	0,819000	0,294068	35,91
Concentraţie	3	1,297155	0,511529	39,43
Viteză de reacţie	4	68,461818	13,776370	20,12
Selectivitate	5	89,959091	5,253476	5,84

Tabelul 3

COEFICIENŢI DE CORELAŢIE

Temperatură	1	2	0,01210	Presiune O_2
		3	0,00201	Concentraţie
		4	0,61199	Viteza de reacţie
		5	0,51894	Selectivitate
Presiune O_2	2	3	0,05941	Concentraţie
		4	0,48953	Viteza de reacţie
		5	0,02882	Selectivitate
Concentraţie	3	4	0,35178	Viteza de reacţie
		5	0,77507	Selectivitate
Viteza de reacţie	4	5	0,53542	Selectivitate

Tabelul 4

ECUAŢIILE VITEZEI DE REACŢIE

Ecuaţia variabilei 4	Viteza de reacţie		Semnificaţia 0,100	Semnificaţia 0,050	Semnificaţia 0,010	Semnificaţia 0,001
denumirea variabilei	nr. var.	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie
Constanta	0	−1317,770821	−376,709494	−376,709494	−376,709494	−391,030421
Temperatura	1	21,901847	3,938924	3,938924	3,938924	3,985673
Concentraţia	3	76,979955	75,408451	75,408451	75,408451	78,236000
$1/x_2$	6	−13,833326	−13,830593	−13,830593	−13,830593	−5,936453
$(1/x_2)^2$	7	1,102861	1,116217	1,116217	1,116217	
$(x_1)^2$	8	−0,085761				
$(x_3)^2$	9	−25,293084	−24,717060	−24,717060	−24,717060	−25,844177
Coeficient de corelaţie multiplă		0,970	0,969	0,969	0,969	0,950
Determinaţie multiplă		94,070	93,885	93,885	93,885	90,167
Abatere reziduală		3,355	3,407	3,407	3,407	4,320
Coeficient de variaţie		4,900	4,976	4,976	4,976	6,310

Valorile coeficienţilor de regresie pentru ecuaţia selectivităţii (2) la nivelele de semnificaţie 0,10; 0,05; 0,01 şi 0,001, precum şi indicatorii statistici ai corelaţiei sînt date în tabelul 6. Se observă că eroarea faţă de medie este de 1,65%.

Diferenţele dintre valorile selectivităţii obţinute pe cale experimentală şi cele calculate cu ajutorul ecuaţiei (2) sînt date în tabelul 7, din care rezultă o corelaţie bună între valorile experimentale şi cele calculate.

Erorile experimentale s-au stabilit prin efectuarea unui număr de cinci experienţe în aceleaşi condiţii de lucru, obţinîndu-se cîte cinci valori pentru viteza de reacţie şi pentru selectivitate. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 8.

Comparînd erorile experimentale obţinute pentru viteza de reacţie şi selectivitate (tabelul 8) cu eroarea modelului faţă de medie pentru viteza de reacţie (tabelul 4) şi pentru selectivitate (tabelul 6), se poate afirma că modelul matematic obţinut prezintă încredere şi poate sta la baza optimizării procesului de hidroperoxidare a izopropilbenzenului.

Avînd în vedere rezultatele obţinute în domeniul de variaţie al parametrilor, ecuaţiile vitezei de reacţie şi ecuaţiile selectivităţii pentru reacţia de hidroperoxidare a izopropilbenzenului pe flux continuu, se poate scrie următorul model statistic:

$$100 \leqslant x_1 \leqslant 110$$

$$0{,}315 \leqslant x_2 \leqslant 1{,}26$$

$$0{,}488 \leqslant x_3 \leqslant 2{,}208$$

$$\max\left(-376{,}71 + 3{,}94x_1 - \frac{13{,}83}{x_2} + 75{,}41x_3 + \right.$$

$$\left. + \frac{1{,}12}{x_2^2} - 24{,}71x_3^2\right)$$

$$\max\left(-1311{,}67 + 28{,}156x_1 - 0{,}14x_1^2 - 2{,}947x_3^2\right)$$

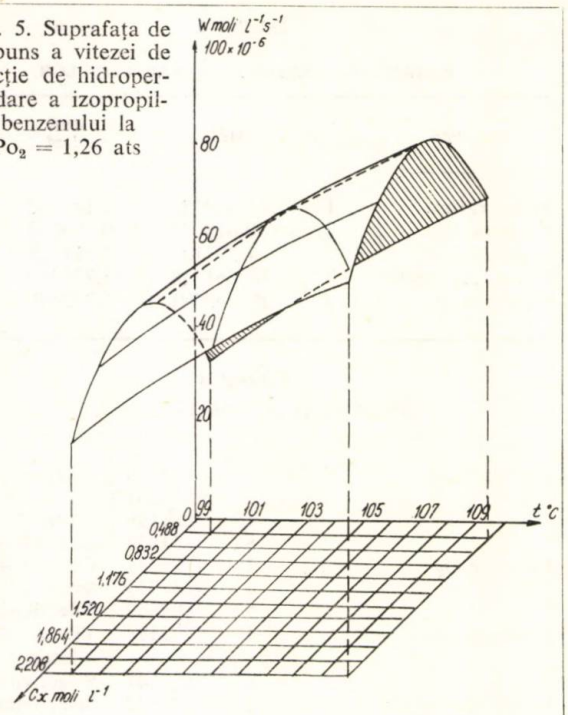


Fig. 5. Suprafaţa de răspuns a vitezei de reacţie de hidroperoxidare a izopropilbenzenului la Po_2 = 1,26 ats

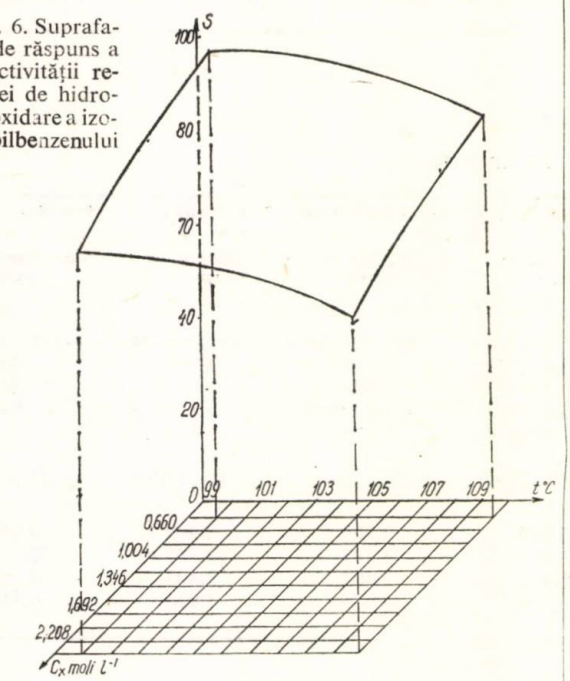


Fig. 6. Suprafaţa de răspuns a selectivităţii reacţiei de hidroperoxidare a izopropilbenzenului

Modelul matematic prezentat este un model matematic cu două funcţii obiectiv neliniare, supuse la restricţii liniare.

Întrucît nu există o metodologie pusă la punct pentru optimizarea unor astfel de modele, pentru determinarea domeniului optim de variaţie a parametrilor s-a recurs la metoda reţelei, alegînd drept pas de creştere pentru temperatură valoarea de un grad, pentru presiunea parţială a oxigenului valoarea de 0,0945 ats, şi pentru concentraţia hidroperoxidului, valoarea de 0,172 mol.l^{-1}.

Realizînd programul scris în FORTRAN pentru calculatorul electronic FELIX C 256, s-a obţinut o serie de valori pentru viteza de reacţie şi selectivitate. Cu ajutorul acestor date s-au trasat suprafeţele de răspuns pentru viteza de reacţie şi selectivitate la o presiune parţială a oxigenului de 1,26 ats. Suprafeţele de răspuns obţinute sînt prezentate în figurile 5 şi 6. Se observă că suprafaţa de răspuns a vitezei de reacţie prezintă o curbură şi o torsiune pronunţată.

Tabelul 5

DIFERENŢELE DINTRE VALORILE EXPERIMENTALE ALE VITEZEI DE REACŢIE ŞI CELE CALCULATE

Nr. crt.	$W_{exp.}$	$W_{calc.}$	$W_{exp.} - W_{calc.}$
1	55,83	58,82	−2,99
2	80,83	80,70	0,13
3	102,77	98,00	4,77
4	51,47	51,50	0,03
5	62,50	61,42	1,08
6	73,63	74,32	0,69
7	84,16	83,41	0,75
8	54,55	54,55	0,00
9	58,25	57,25	1,00
10	69,36	69,16	0,20
11	75,00	78,83	−3,83
12	86,00	81,57	4,43
13	83,05	79,40	3,65
14	75,08	69,67	5,41
15	47,68	43,55	4,13
16	59,43	59,25	0,18
17	52,43	53,70	−1,27
18	69,55	73,61	−4,06
19	65,46	67,96	−2,50
20	81,50	84,72	−3,22
21	54,02	52,16	1,86
22	63,61	72,59	−8,98

Tabelul 6

ECUAŢIILE SELECTIVITĂŢII

Ecuaţia variabilei 5	Selectivitate		Semnificaţie 0,100	Semnificaţie 0,050	Semnificaţie 0,010	Semnificaţie 0,001
Denumirea variabilei	nr. var.	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie	coeficient de regresie
Constantă	0	−1210,443451	−1328,629021	−1311,671198	−1311,671198	−1311,671198
Temperatura	1	26,267689	28,474167	28,155982	28,155982	28,155982
Presiune O_2	2	0,231356	0,408633			
Concentraţie	3	−4,186656				
$(x_1)^2$	8	−0,131462	−0,141986	−0,140464	−0,140464	−0,140464
$(x_3)^2$	9	−1,403125	−2,943553	−2,947018	−2,947018	−2,947018
Coeficient de corelaţie multiplă		0,949	0,946	0,946	0,946	0,946
Determinaţie multiplă		90,024	89,514	89,462	89,462	89,462
Abaterea reziduală		1,659	1,701	1,705	1,705	1,705
Coeficient de variaţie		1,844	1,891	1,896	1,896	1,896

Tabelul 7

DIFERENȚELE DINTRE VALORILE SELECTIVITĂȚII OBȚINUTE EXPERIMENTAL ȘI CELE CALCULATE

Nr. crt.	$S_{exp.}$	$S_{calc.}$	$S_{exp.} - S_{calc.}$
1	94,70	94,05	0,65
2	90,45	90,42	0,03
3	82,34	80,45	1,89
4	89,01	89,77	−0,76
5	91,58	90,17	1,41
6	91,04	90,78	0,26
7	90,60	90,80	−0,20
8	98,84	96,14	2,70
9	98,95	95,84	3,11
10	93,10	94,13	−1,03
11	91,27	91,53	−0,26
12	90,37	88,98	1,39
13	88,10	86,29	1,81
14	83,06	82,43	0,63
15	97,00	97,17	−0,17
16	88,50	91,77	−3,27
17	96,70	97,76	−1,06
18	88,61	91,72	−3,11
19	86,36	88,78	−2,42
20	79,64	81,29	−1,65
21	87,56	87,33	0,23
22	81,32	81,51	−0,19

Tabelul 8

DETERMINAREA ERORILOR EXPERIMENTALE

Temperatura °C	Presiunea O_2, ats	Concentrația hidroperoxid mol. l^{-1}	$W \cdot 10^{-}$ mol . l^{-1} s^{-1}	S %
105	0,945	0,841	72,00	90,72
105	0,945	0,840	72,60	93,75
105	0,945	0,852	76,00	93,11
105	0,945	0,860	73,94	92,27
105	0,945	0,821	69,36	93,00

$\overline{W}_1 = 72,78 \qquad \overline{S}_1 = 92,57$

$E_{W1} = 2,93\% \qquad E_{S1} = 1,11\%$

Pentru verificarea modelului matematic s-au efectuat două experiențe, rezultatele comparative fiind date în tabelul 8. După cum se observă din acest tabel, diferențele dintre valorile vitezei de reacție și ale selectivității calculate și cele obținute experimental sînt mici. Valorile obținute cu ajutorul modelului matematic dau o precizie care se încadrează în toleranțele admise.

Se consideră că după o etapă de verificare, modelul matematic elaborat va putea sta la baza conducerii „off line" a procesului de obținere a hidroperoxidului de izopropilbenzen.

Tabelul 9

VERIFICAREA MODELULUI MATEMATIC

Nr. crt.	Concentrația, mol/l	Temperatura, °C	PO_2, ats	W_{exp}	W_{calc}	$W_{exp} - W_{calc}$	S_{exp}	S_{calc}	$S_{exp} - S_{calc}$
1	1,216	107	1,26	88,30	89,62	−1,32	88,70	88,17	0,53
2	1,415	106	1,26	89,20	87,75	1,45	87,88	88,71	0,83

Bibliografie

1. Crujalov, B. D., Golovanenco, B. I.; Sovmestnie polucenia fenola i aţetona. Goshimizdat, Moscva, 1963.
2. Antonovschi, V. L.; Macaleţ, B. I., Golişeva, G. P.; Terentev, V. A.: Himia perekisnih soedinenii Izd. A.N.S.S.S.R. Moscova, 1963, p. 219—225.
3. Sherwood, P. W.: Petrol Eng. 30, 1958, p. 9.
4. Emanuel, N. M.; Denisov, E. T.; Maizus, Z. K.: Tepnie reacţii okislenia uglevodorov v jidcoi faze. Izd. Moscva, 1965.
5. Kulicki Zdzislaw, Stec. Sbigniev: Rocz. Chem. 45, nr. 4, 1971, p. 601.
6. Brodskii, A. I., Pohodenco, V. D., Alecsankin, M. M., Gragherov, I. P. J. org. him. 32, 1962, p. 758.
7. Simanov, V. A., Nemţov, M. S. J. Obş. Himii 30, 1960. p. 1420 Beliaev, V. A., Nemţov, M. S. Y. Org. Himii 32, 1962, p. 3113 * * * Brevet SUA 3329729, 1967.
8. Simanov, V. A., Nemţov, M. S. J. org. himii. 30, 1960, p. 2153
9. * * * Brevet italian 1277033 * * * Brevet R.S.R. 56057, 1969
10. * * * Brevet italian 1287252
11. Aerov, M. Z., Mencicov, V. M., Trainina, S. S. Himicescaia promîşlennosti, nr. 5, 1966, p. 379.
12. Levstein, V. A., Provdivţeva, Z. A. Neftepererabotca i neftehimia nr. 10, 1970, p. 21.
13. Levenspiel, O. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică. Ed. tehnică Bucureşti, 1967.
14. Gluck, A. Metode matematice în industria chimică. Ed. tehnică Bucureşti 1971.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A PIGMENȚILOR DE SULFOSELENIURĂ DE CADMIU UTILIZAȚI ÎN CULORI CERAMICE

BREVET R.S.R. NR. 59635

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a pigmenţilor de sulfoseleniură de cadmiu, în diferite nuanţe de galben, roşu, vişiniu, utilizaţi în fabricarea de culori pentru ceramică.

Procedeele cunoscute au dezavantajul că folosesc soluţii diluate de reactivi, necesită instalaţii voluminoase, iar calcinarea se face la temperaturi ridicate (500—650°C).

Prin procedeul descris în brevet, o soluţie apoasă de circa 40% gr. sulfat de cadmiu, calculat la $CdSO_4.8/3.\ H_2O$, intra în reacţie cu o soluţie apoasă de circa 7% carbonat de sodiu şi o soluţie de circa 48% sulfură de sodiu, calculat la $Na_2S.\ 9H_2O$. Precipitatul de sulfoseleniură de cadmiu este calcinat la 250—300°C.

Dosar nr. 66.528

Data înregistrării: 08.04.1971 Int. Cl.: C 01 G 11/00

Data publicării: 30.11.1975 Cl.: 12 n, 11/00

Autori: Chim. Ileana Maria Lucaciu, Chim. Constanţa Maria Strusievici

Titular: Institutul de chimie Cluj-Napoca

MARIUS MUNTEANU

Dinamica sitelor pendulare

I. Generator cu un volant cu masă neechilibrată

D.C.621.92

The movement of the working part of swinging sieves of an original conception has been studied. The shifting area has the shape of a disk which has a relative movement as against the axis of rotation which in turn describes curves closed on spheres. The case of driving by a vibration generator with a flywheel with unbalanced mass has been analysed. The characteristics of the movement result from the solutions of the system of differential equations which describe this movement. The working part performs a regular precession movement.

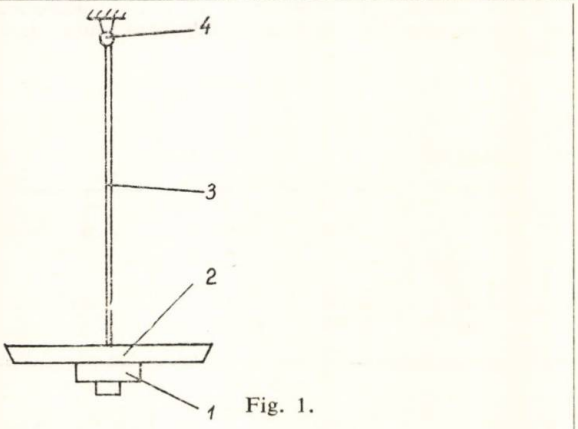


Fig. 1.

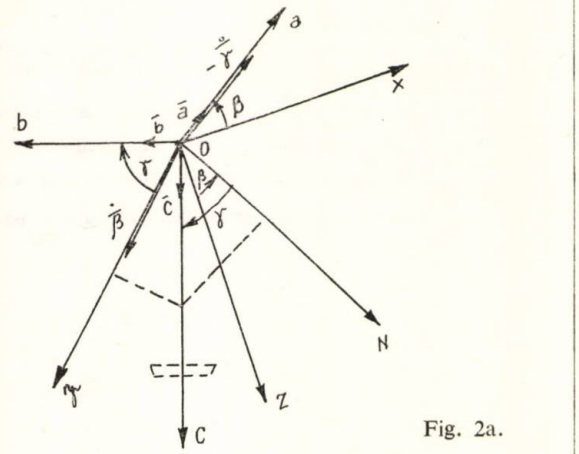


Fig. 2a.

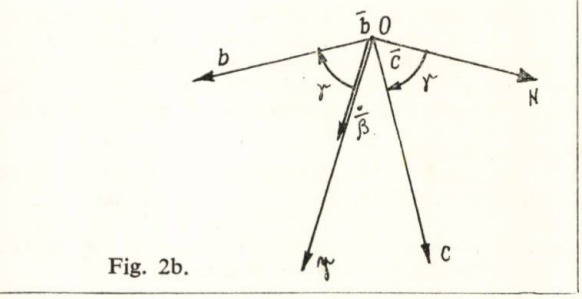


Fig. 2b.

Sitele vibratoare pendulare sînt site de o concepţie originală, care pot fi folosite la cernerea materialelor la care producerea unei segregaţii satisfăcătoare necesită mişcări complexe ale organului de lucru şi pentru care în general nu este indicată desprinderea materialului de pe sită. La sitele vibratoare frecvent utilizate în industrie, organul de lucru este antrenat într-o mişcare de translaţie rectilinie sau curbilinie, iar materialul efectuează salturi mici concomitent cu operaţia de cernere. O sită pendulară are forma unui pendul sferic (fig. 1) şi este formată dintr-un generator de vibraţii *1* montat pe organul de lucru *2*, care conţine pînza sitei, tija de legătură *3*, montată la un capăt, la organul de lucru prin intermediul unui lagăr radial axial, iar la celălalt capăt prin intermediul unei articulaţii sferice *4*.

Generatoarele de vibraţii utilizate sînt de tip mecanic, cu unul sau doi volanţi cu mase neechilibrate dispuşi într-un plan normal la tija de susţinere.

Ecuaţiile diferenţiale ale mişcării. Se alege un sistem de referinţă mobil *aObc* (fig. 2a, 2b), astfel încît axa *Oc* să coincidă cu tija sitei, axa *ON* este proiecţia axei *Oc* pe planul *xOz*, axa *Oy* fiind în acelaşi plan cu *Oc* şi *ON*. În planul *xOz* se află axa *Oa* care face unghiul β cu *Ox*, fiind perpendiculară pe axa *ON* şi pe planul *ONy*. A treia axă *Ob* formează împreună cu axele *Oa* şi *Oc* un triedru drept.

Tabelul 1

	$\bar{i}$	$\bar{j}$	$\bar{k}$
$\bar{a}$	$\cos\beta$	0	$-\sin\beta$
$\bar{b}$	$-\sin\beta\sin\gamma$	$\cos\gamma$	$-\cos\beta\sin\gamma$
$\bar{c}$	$\cos\gamma\sin\beta$	$\sin\gamma$	$\cos\beta\cos\gamma$

Cosinuşii directori ai sistemului *aObc* în raport cu sistemul *xOyz* sînt daţi în tabelul 1.

Viteza unghiulară rezultantă a deplasării sistemului *aObc*, adică viteza unghiulară de transport este:

$$\omega_1 = -\dot{\gamma}\bar{a} + \dot{\beta}\bar{j} = -\dot{\gamma}\bar{a} + \dot{\beta}\cos\gamma\bar{b} + \dot{\beta}\sin\gamma\bar{c} \quad (1)$$

Momentul cinetic corespunzător mişcării de transport este:

$$\bar{K}_{ot} = -I_3\dot{\gamma}\bar{a} + I_2\dot{\beta}\cos\gamma\bar{b} + I_1\dot{\beta}\sin\gamma\bar{c} \quad (2)$$

Axele *Oa, Ob, Oc* se presupun într-o primă aproximaţie ca fiind axe principale de inerţie. Momentul cinetic corespunzător mişcării relative, ce depinde de tipul generatorului de vibraţii, este:

$$\bar{K}_{oc} = K_{oc}\,\bar{c} \quad (3)$$

Momentul cinetic corespunzător mişcării absolute este:

$$\bar{K}_o = \bar{K}_{or} + \bar{K}_{ot} \quad (4)$$

adică:

$$\bar{K}_o = -I_3\dot{\gamma}\bar{a} + I_2\dot{\beta}\cos\gamma\bar{b} + (I_1\dot{\beta}\sin\gamma + K_{oc})\bar{c} \quad (5)$$

Deoarece centrul de greutate al organului de lucru efectuează mici oscilaţii, se poate considera $\sin\beta \simeq \beta$ $\cos\beta \simeq 1$, $\sin\gamma \simeq \gamma$, $\cos\gamma \simeq 1$. Rezultă:

$$\begin{aligned}\bar{a} &= \bar{\imath} - \beta\bar{K}\\ \bar{b} &= -\bar{\imath}\beta\gamma + \bar{j} - \bar{k}\gamma\\ \bar{c} &= \bar{\imath}\beta + \bar{j}\gamma + \bar{k}\end{aligned} \quad (6)$$

Ţinînd seamă de relaţiile (6) şi neglijînd termenii de ordin superior puterii a doua, proiecţiile momentului cinetic absolut sînt:

$$\begin{aligned}K_{ox} &= -I_3\dot{\gamma} + K_{oc}\beta\\ K_{oy} &= I_2\dot{\beta} + K_{oc}\gamma\\ K_{oz} &= I_3\beta\dot{\gamma} - I_2\dot{\beta}\gamma + I_1\dot{\beta}\gamma + K_{oc}\end{aligned} \quad (7)$$

Pentru sita acţionată printr-un generator cu un volant cu masă neechilibrată, momentul cinetic relativ este:

$$K_{oc} = I_{1c}\,\omega \quad (8)$$

Momentul rezultant al forţelor excitatoare în raport cu punctul *O*, este (fig. 3a, 3b):

$$\bar{M}_o = \bar{M}_{OF} + \bar{M}_{OG} = \bar{lc}\times\bar{F} + \bar{lc}\times\bar{G} \quad (9)$$

unde:

$$\bar{F} = \bar{a}\,F_o\cos\omega t + \bar{b}\,F_o\sin\omega t \quad (10)$$

Ţinînd cont de relaţiile (6), (9), (10), precum şi de egalităţile $\bar{c}\times\bar{a} = \bar{b}$ şi $\bar{c}\times\bar{b} = -\bar{a}$, expresia momentului rezultant este:

$$\begin{aligned}\bar{M}_o = {} & \bar{\imath}\,[lG\gamma - F_o l(\sin\omega t + \beta\gamma\cos\omega t)] +\\ & + \bar{j}(F_o l\cos\omega t - lG\beta) + \bar{N}F_o l(\beta\sin\omega t - \gamma\cos\omega t)\end{aligned} \quad (11)$$

Expresiile momentelor de inerţie sînt (fig. 3b.):

$$\begin{aligned}I_1 &= m_1 i_1^2 + \frac{mr^2}{2} + m_o e^2\\ I_2 &= Ia_1 + (m_1 + m + m_o)l^2\\ I_3 &= I_{y1} + (m_1 + m + m_o)l^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}I_{a1} &= \frac{m_1 i_1^2}{2} + \frac{mr^2}{4} + m_o e^2\cos^2\omega t\\ I_{b1} &= \frac{m_1 i_2}{2} + \frac{mr^2}{4} + m_o e^2\sin^2\omega_t\\ I_{1c} &= m_2 i_2 + \frac{mr^2}{2} + m_o e^2\end{aligned} \quad (12)$$

Deoarece $I_{y_1} = I_{b_1}\cos^2\gamma + I_c\sin^2\gamma$, iar γ este foarte mic, rezultă $I_{y_1} = I_{b_1}$.

Termenii variabili din expresiile momentelor de inerţie sînt foarte mici în raport cu ceilalţi. Neglijînd aceşti termeni se obţine:

$$I_2 = I_3 = \frac{m_1 i_1^2}{2} + \frac{mr^2}{4} + (m_1 + m + m_o)l^2 \quad (13)$$

Aplicînd teorema momentului cinetic în legătură cu relaţiile (7), (8) şi (9), se obţine sistemul de ecuaţii diferenţiale:

$$\begin{aligned}I_3\ddot{\gamma} - I_{1c}\omega\dot{\beta} + lG\gamma &= F_o l\sin\omega t + F_0 l\cos\omega t\\ I_2\ddot{\beta} + I_{1C}\omega\dot{\gamma} + lG\beta &= F_o l\cos\omega t\\ I_3\beta\ddot{\gamma} + (I_1 - I_3)\beta\ddot{\gamma} + (I_1 + I_3 - I_2)\dot{\beta}\dot{\gamma} &=\\ = F_0 l(\beta\sin\omega t - \gamma\cos\omega t)&\end{aligned} \quad (14)$$

Studiul mişcării. La scrierea ecuaţiilor diferenţiale nu s-a ţinut seama de rezistenţele din sistem. Avînd în vedere că articulaţia sferică este cu rulmenţi, iar organul de lucru nu are deplasări frontale, ci transversale, deci rezistenţa aerului este foarte mică, rezistenţele pot fi neglijate.

Dacă prima din ecuaţiile (14) se înmulţeşte cu $-\beta$, iar a doua cu γ şi se adună cu a treia, după neglijarea termenului ce conţine puterea a 3-a rezultă:

$$I_3\dot{\beta}\dot{\gamma} - I_2\dot{\beta}\dot{\gamma} + I_{1c}\omega(\dot{\beta}\beta + \dot{\gamma}\gamma) + I_1(\ddot{\beta}\gamma + \dot{\beta}\dot{\gamma}) = 0 \quad (15)$$

Relaţia (15) se poate scrie:

$$\frac{\omega}{2}\frac{d}{dt}(\beta^2 + \gamma^2) + \frac{I_1}{I_{1c}}\frac{d}{dt}(\dot{\beta}\gamma) + \frac{I_3 - I_2}{I_{1c}}(\dot{\beta}\dot{\gamma}) = 0 \quad (16)$$

Dacă se neglijează ultimii doi termeni rezultă:

$$\frac{\omega}{2}\frac{d}{dt}(\beta^2 + \gamma^2) = 0 \quad (17)$$

de unde:

$$\beta^2 + \gamma^2 = \text{const.} \quad (18)$$

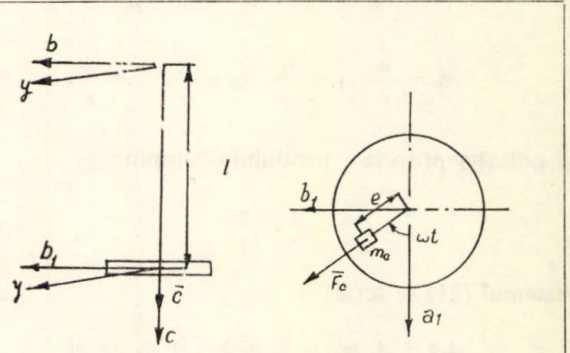


Fig. 3 a. Fig. 3 b.

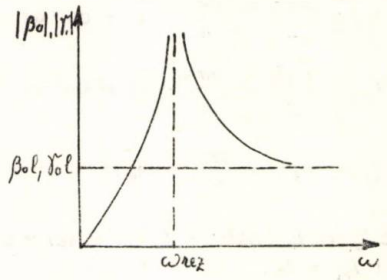


Fig. 4.

Deoarece:

$$x = l \sin\beta \cos\gamma \simeq l\beta;\ y = l \sin\gamma \simeq l\gamma;\ z = l \cos\beta \cos\gamma \simeq l \tag{19}$$

traiectoria centrului de greutate în planul tangent la sferă va fi cercul de ecuație:

$$x^2 + y^2 = \text{const.}$$

În cazul real, traiectoria circulară va fi deformată datorită existenței celor doi termeni neglijați din ecuația (16). (Acești termeni s-au neglijat deoarece coeficienții ambilor termeni sînt mult mai mici decît ω). Cu cît raportul $\frac{I_1}{I_{1c}}$ va fi mai mic, cu atît efectul perturbator al raportului dintre distribuția maselor care efectuează mișcarea relativă și a maselor care nu efectuează această mișcare va fi mai mic. Deoarece $I_3 - I_1 = -m\,e^2 \cos\omega\, t$, rezultă în primul rînd că al doilea termen neglijat din ecuația (16) exprimă efectul perturbator al diferenței momentelor de inerție datorită masei neechilibrate, iar în al doilea rînd că $\frac{I_3 - I_2}{I_1} \ll l$ și deci efectul acestui termen este foarte slab. Pentru determinarea soluțiilor sistemului de ecuații diferențiale, se consideră primele două ecuații ale sistemului (14) în care $I_2 = I_3 = I$ și $\beta\gamma \simeq 0$:

$$\begin{aligned} I\ddot{\beta} + I_{1c}\omega\dot{\gamma} + lG\beta &= F_0 l \cos\omega t \\ I\ddot{\gamma} - I_{1c}\omega\dot{\beta} + lG\gamma &= F_0 l \sin\omega t \end{aligned} \tag{21}$$

Dacă se introduc mărimile adimensionale:

$$\mu_o = \frac{m_0}{m};\ \mu_1 = \frac{m_1}{m};\ \mu_2 = \frac{m_2}{m};$$

$$\xi = \frac{e}{r};\ \eta_1 = \frac{i_1}{r};\ \eta_2 = \frac{i_2}{r};\ \zeta = \frac{l}{r}; \tag{22}$$

și pulsația proprie a pendulului simplu:

$$p_o^2 = \frac{g}{l} \tag{23}$$

sistemul (21) se scrie:

$$\begin{aligned} A_1\ddot{\beta} + A_2\,\omega\dot{\gamma} + A_3\,p_0^2\beta &= \omega^2 A_4 \cos\omega t \\ A_1\ddot{\gamma} - A_2\omega\dot{\beta} + A_3\,p_0^2\gamma &= \omega^2 A_4 \sin\omega t \end{aligned} \tag{24}$$

Coeficienții $A_1 \div A_4$ sînt dați de expresiile:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{4}\left[1 + 2\mu_1\eta_1^2 + 4\zeta(1 + \mu_0 + \mu_1)\right] \\ A_2 &= \frac{1}{2}(1 + 2\xi^2 + 2\mu_2\eta_2^2) \\ A_3 &= \zeta^2(1 + \mu_0 + \mu_1);\ A_4 = \mu_0\zeta\xi \end{aligned} \tag{25}$$

Mișcarea staționară este descrisă de o soluție particulară de forma:

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_0 \cos\omega t \\ \gamma &= \gamma_0 \sin\omega t \end{aligned} \tag{26}$$

Amplitudinile β_0 și γ_0 se determină din sistemul:

$$\begin{aligned} \beta_0(A_3 p_0^2 - A_1\omega^2) + \gamma_0 A_2\omega^2 &= A_4\omega^2 \\ \beta_0 A_2\omega^2 + \gamma_0(A_3 p_0^2 - A_1\omega^2) &= A_4\omega^2 \end{aligned} \tag{27}$$

Rezultă:

$$\beta_0 = \gamma_0 = \frac{A_4\omega^2}{A_3 p_0^2 - (A_1 - A_2)\omega^2} \tag{28}$$

Ecuația pulsațiilor proprii este:

$$\begin{vmatrix} A_3 p_0^2 - A_1\omega^2 & A_2\omega^2 \\ A_2\omega^2 & A_3 p_0^2 - A_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{29}$$

Viteza unghiulară critică este:

$$\omega_{rez}^2 = \frac{A_3}{A_1 - A_2} p_0^2 \tag{30}$$

Deoarece în cazul analizat $A_1 - A_2 > 0$, există întotdeauna pulsații de rezonanță. În figura 4 este reprezentată variația amplitudinilor în raport cu ω. Pentru valori mari ale lui ω, amplitudinile tind spre o valoare-limită de forma:

$$|\beta_{0l}| = |\gamma_{0l}| = \left|\frac{A_4}{A_2 - A_1}\right| \tag{31}$$

Pentru o evaluare aproximativă, expresiile (30) și (31) se pun sub forma:

$$\omega_{rez}^2 = \frac{1}{1 - \dfrac{1 + 4\xi^2 + 4\mu_2\eta_2^2 - 2\mu_1\eta_1^2}{4\zeta^2(1 + \mu_0 + \mu_1)}}\, p_0^2 \tag{32}$$

$$|\beta_{0l}| = |\gamma_{0l}| = \left|\frac{4\mu_0\zeta}{1 + 4\xi^2 + 4\mu_2\eta_2^2 - 2\mu_1\eta_1^2 - 4^2(1 + \mu_o + \mu_1)}\right| \tag{33}$$

Mărimile adimensionale se recomandă a fi alese între următoarele limite:

$$\begin{aligned} &0{,}05 < \mu_0 < 0{,}3 \qquad 0{,}5 < \eta_1 < 2 \qquad 0{,}3 < \xi < 0{,}8 \\ &5 < \mu_1 < 20 \qquad 0{,}8 < \eta_2 < 3 \qquad 4 < \zeta < 16 \\ &3 < \mu_2 < 10 \end{aligned} \tag{34}$$

Între aceste limite ordinul de mărime a pulsației critice și a amplitudinilor mișcării va fi:

$$\begin{aligned} \omega_{cr}^2 &= (1{,}02 \div 1{,}3)\, p_0^2 \\ \beta_{0\,lim} &= \gamma_{0lim} = 0{,}001 \div 0{,}006 \text{ rad} \\ X_{0\,lim} &= y_{0lim} = 1 \div 10 \text{ mm.} \end{aligned} \tag{35}$$

În concluzie, organul de lucru va efectua o mişcare de precesie regulată cu vitezele unghiulare de precesie şi rotaţie proprie egale între ele şi egale cu ω, raza cercului descris de centrul de greutate fiind egală cu amplitudinea $\rho^2 = x^2 + y^2$ (19).

Exemplu de calcul

Fie următoarele valori constructive ale unei site pendulare de mărime mijlocie:

$m_0 = 1$ kg; $m = 10$ kg; $m_1 = 100$ kg; $m_2 = 40$ kg; $r = 300$ mm;

$e = 150$ mm; $l = 1800$ mm; $i_1 = 300$ mm; $i_2 = 400$ mm; $n = 900$ rot./min.

Acestor date le corespund, conform relaţiilor (22), mărimile adimensionale:

$\mu_0 = 0{,}1$; $\mu_1 = 10$; $\mu_2 = 4$; $\xi = 0{,}5$; $\eta_1 = 1$; $\eta_2 = 1{,}5$; $\zeta = 6$

Înlocuind în formulele (25), rezultă coeficienţii adimensionali:

$$A_1 = 71{,}6;\quad A_2 = 9{,}75;\quad A_3 = 396;\quad A_4 = 0{,}3;$$

Ţinînd seama că $p_0 = 2{,}34$ s^{-1}, conform relaţiei (23), şi că $\omega = \frac{\pi n}{30} = 94{,}2$ rad/s înlocuind aceste valori în expresia (28), rezultă:

$$\beta_0 = \gamma_0 = 0{,}0049 \text{ rad}$$

Raza traiectoriei circulare a centrului organului de lucru este, deci:

$$\rho = l\beta_0 = 8{,}8 \text{ mm}$$

Conform formulei (32) pulsaţia de rezonanţă este: $\omega_{rez} = 2{,}35$ s^{-1}.

Concluzii

1. Organul de lucru al sitei descrise efectuează o mişcare astfel încît centrul său de greutate descrie o traiectorie circulară sau aproape circulară, iar simultan organul de lucru propriu-zis efectuează o mişcare de rotaţie în jurul axului de susţinere care trece prin centrul de greutate. Traiectoria unui punct al organului de lucru se obţine prin suprapunerea acestor două mişcări.

2. Reglarea parametrilor mişcării pentru o frecvenţă circulară dată se face prin variaţia excentricităţii „e" sau a masei neechilibrate „m_0".

Dacă se depăşesc valorile micilor oscilaţii, atunci trebuie să se ţină seama de efectul termenilor neglijaţi în ecuaţia (16).

3. Acest tip de sită poate fi utilizat atît în scopuri industriale cu alimentare continuă sau intermitentă, cît şi pentru testări de laborator.

Notaţii

β, γ — parametrii mişcării vibratorii.
φ — parametrul mişcării relative în raport cu sistemul mobil.
ω — viteza unghiulară constantă de antrenare.
l — distanţa de la articulaţia sferică la centrul de greutate.
m_1 — masa ansamblului organ de lucru, motor electric şi cadru-suport.
m_2 — masa organului de lucru.
m — masa unui volant.
m_0 — masa unei greutăţi neechilibrate.
i_1 — raza de giraţie a masei m în raport cu axa de rotaţie.
i_2 — raza de giraţie a masei m în raport cu axa de rotaţie.
I_1 I_2, I_3, — momente de inerţie în raport cu axele oc, ob, oa.
I_{a1}, I_{b1}, I_{1c}, — momente de inerţie reduse ale organelor în mişcare relativă.

Bibliografie

[1] Bychovsky, I. Fundamentals of Vibration Engineering, Mir Publishers Moscow, 1972.

* * *

brevet

PRODUS OFTALMIC CU ACŢIUNE MIDRIATICĂ

BREVET R.S.R. NR. 59572

Se propune realizarea unui produs oftalmic cu acţiune midriatică, caracterizat prin aceea că este constituit din 4% clorhidrat de efedrină, 0,05% clorhexidin gluconat, 3% alcool polivinilic, dizolvate în apă distilată, fiartă şi răcită.

Avantajele invenţiei sînt următoarele:

— produce o midriază promptă, micşorînd secreţia lacrimală şi înlăturînd senzaţia de iritare;

— prin acţiunea de scurtă durată se recuperează rapid vederea celor intoxicaţi sau se micşorează timpul de scoatere din producţie a indivizilor la care se fac examene oftalmologice;

— asigură o bună sterilitate a preparatului, oferă un contact prelungit al substanţei active cu conjunctiva oculară;

— elimină riscurile de contaminare primară sau secundară a ochiului;

— are un *p*H acceptabil pentru mucoasa oculară, de 6—6,7, şi este izotonic;

— nu este iritant pe conjunctiva oculară.

Produsul oftalmic este indicat în contracararea mizei date de compuşii organofosforici pătrunşi oral, percutan sau prin mucoasa conjunctivală şi în scop diagnostic pentru examenul fundului de ochi. Produsul are o acţiune vasoconstrictoare pe conjunctiva hiperemiantă după contact cu concentraţii mari de compuşi organofosforici. Nu este toxic şi nu dă leziuni corneene.

Dosar nr. 69581
Data înregistrării: 29.01.1972
Data publicării: 30.11.1975
Autori:
Dr. Alexandru Gheorghe Ionescu-Stoian
Ing. Ştefan Manea
Dr. Aurel Andrieş
Elena Ionescu-Stoian
Farm. Anca Ionescu
Int. cl. A 61 K 9/00;
A 61 K 27/00
Cl.: 30 h, 2/30
Titular:
Întreprinderea de medicamente « BIOFARM » —Bucureşti

MIHAI V. POPA

Aspecte privind inhibarea fracturării unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică în soluţii de HCl

D. C. 620.197,6:669.14

The influence of the ACOR-42 and ACOR-H inhibitors in sinergism with hexamethylentetraamine on the fracturing susceptibility of the some steels of high mechanical resistance in hydrochloric acid solutions at temperatures up to 100°C has been studied. The experimental results show a good effectiveness of the inhibitors tested as concerns the increase of the fracturing time with steels of the J-55, C-75 and N-80 in HCl solutions.

Deoarece acidizarea constituie o metodă utilizată des în industria extractivă de ţiţei, în ultimul timp atenţia cercetătorilor a fost îndreptată asupra posibilităţii deteriorării burlanelor de foraj ca urmare a fragilizării în prezenţă de acid clorhidric [1]. O serie de studii [2—5] au furnizat informaţii privitoare la producerea coroziunii fisurante sub tensiune a unor aliaje de titan [6] şi a unor oţeluri inoxidabile în mediu de HCl. Pe acestea din urmă s-a demonstrat că, în astfel de medii, ionii Cl^- acţionează ca inhibitori catodici şi ca acceleratori anodici ai procesului de coroziune [4].

Se consideră [7] că o caracteristică comună a oţelurilor de mare rezistenţă mecanică este gradul sensibil de fragilizare sub tensiune mecanică în medii care conţin hidrogen. În astfel de condiţii este greu de distins partea din proces care se datoreşte fragilizării prin hidrogen, de cea datorată procesului electrochimic de coroziune [8].

Încercările privind coroziunea fisurantă sub tensiune în mediu de acid clorhidric au arătat că tuburile de foraj care au o limită de curgere pînă la aproximativ 92,09 kgf/mm² nu prezintă fisuri în urma fracturării în soluţie de HCl 15% [1]. Tuburile cu o limită de curgere de aproximativ 130,75 kgf/mm², însă, s-au fisurat cînd au fost expuse în mediu de HCl 15%.

Deoarece factorul de proporţionalitate a hidrogenului dizolvat în metal, în raport cu hidrogenul total produs în urma procesului de coroziune, se modifică atunci cînd în mediu se adaugă un inhibitor, folosirea acestuia poate fi considerată ca o metodă de protecţie împotriva coroziunii fisurante sub tensiune a oţelurilor în mediu de HCl. Astfel, au fost folosiţi inhibitori pe bază de arsen şi organici [1], încercările efectuîndu-se la concentraţii de 0,2—0,8% inhibitor în mediu de HCl 15% pe oţeluri de mare rezistenţă mecanică, la temperaturi de pînă la 100°C. Rezultatele obţinute cu aceşti inhibitori au arătat că în mediul de HCl susceptibilitatea la fracturare a oţelurilor de mare rezistenţă mecanică scade.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute privind micşorarea susceptibilităţii la fracturare a unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică, folosind inhibitori organici de tip ACOR, în sinergism cu hexametilentetramină.

Partea experimentală

Pentru experimentări s-au folosit oţeluri de mare rezistenţă mecanică, tip J-55, C-75 şi N-80 (după API), a căror compoziţie chimică şi structură au fost redate într-o lucrare anterioară [9].

Determinările de coroziune fisurantă sub tensiune s-au efectuat la valori ale tensiunii mecanice de 70% din rezistenţa la rupere a oţelurilor, conform tabelului 1, pe probe a căror formă şi dimensiune au fost date anterior [9].

Încercările s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară. Tensionarea probelor s-a făcut pe aparate tip Unisteel-Distington. Înaintea fiecărei determinări, probele au fost polizate mecanic pe hîrtie metalografică (pînă la o granulaţie de 800), apoi au fost degresate în benzen şi spălate cu acetonă. Mediile de încercare au fost HCl 5, 15 şi 28% în prezenţă de inhibitor ACOR-42 (0,3%) în sinergism cu hexametilentetramină (1%) sau în prezenţa inhibitorului ACOR-H (1%) în sinergism tot cu hexametilentetramină (1%). Soluţiile au fost preparate cu reactiv p.a. şi cu apă dublu distilată, efectuîndu-se încercări la temperaturi de 25, 50, 75 şi 90°C ± 1°C.

Tabelul 1

VALORILE DE TENSIUNE MECANICĂ APLICATE PROBELOR

Oţel	σ_r, kgf/mm²	σ, kgf/mm²	σ_r, %
J-55	60,50	42,46	70,18
C-75	75,00	52,65	70,20
N-80	76,10	53,82	70,70

Notă: σ_r reprezintă rezistenţa la rupere a oţelurilor.
σ — tensiunea mecanică aplicată probelor.

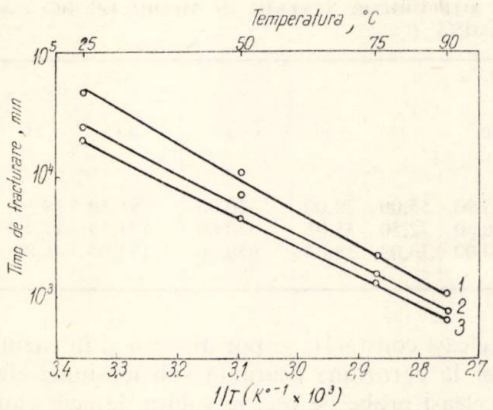


Fig. 1. Variația timp de fracturare-temperatură pentru oțel J-55, în mediu de HCl + ACOR-42 + hexametilentetramină.

J—55 *1* — HCl 5% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA (1%)
2 — HCl 15% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA (1%)
3 — HCl 28% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA (1%)

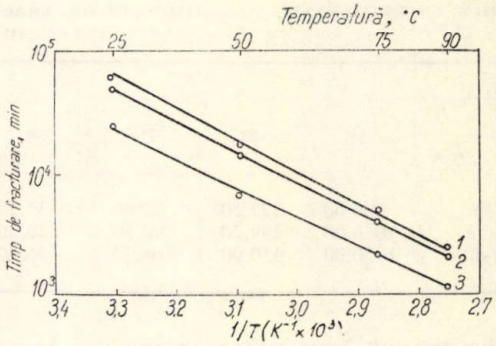


Fig. 2. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel C-75, în mediu de HCl + ACOR—42 + hexametilentetramină:

C—75 *1* — HCl 5% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA 1%
2 — HCl 15% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA 1%
3 — HCl 28% + ACOR—42 (0,3%)+HMTA 1%

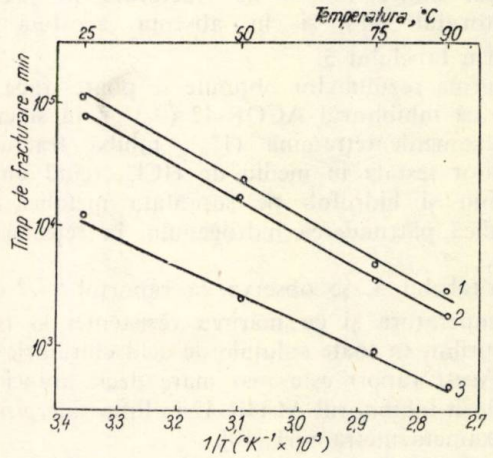


Fig. 3. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel N-80, în mediu de HCl + ACOR-42 + hexametilentetramină:

N—80 *1* — HCl 5% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA 1%
2 — HCl 15% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA 1%
3 — HCl 28% + ACOR—42 (0,3%) + HMTA 1%

Rezultate și discuții

Au fost efectuate determinări privind variația timpului de fracturare cu temperatura, pe probe de oțel J-55, C-75 și N-80, în mediu de HCl 5, 15 și 28%, în prezență de inhibitor ACOR-42+hexametilentetramină. Variația timpului de fracturare cu temperatura în astfel de medii este redată în figurile 1, 2 și 3 pentru oțelurile J-55, C-75 și, respectiv, N-80. Rezultatele experimentale privind valoarea timpului de fracturare a oțelurilor testate în aceste medii este dată în tabelul 2.

Din tabelul 2 se observă că, timpul de fracturare scade cu creșterea concentrației de acid, la aceleași valori ale temperaturii. De asemenea, timpul de fracturare crește, pentru aceleași valori ale temperaturii, cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, excepție făcînd soluția cu HCl 28%, unde timpul de fracturare scade cu creșterea rezistenței la rupere.

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE ALE TIMPULUI DE FRACTURARE (ORE) A OȚELURILOR TESTATE ÎN MEDIU DE HCl + ACOR-42 (0,3%) + HEXAMETILENTATRAMINĂ (1%).

HCl	5%				15%				28%			
Oțel / t, °C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	800,00	180,40	37,05	18,00	420,50	118,65	26,30	12,30	330,00	80,65	21,75	11,65
C-75	950,00	200,50	49,00	21,50	722,50	138,50	34,00	16,10	308,50	72,85	18,20	10,50
N-80	1804,65	399,25	95,50	54,00	1330,00	316,50	66,86	32,30	200,50	47,35	15,65	8,50

Tabelul 3

RAPORTUL t_f^i / t_f^0 (t_f^i TIMP DE FRACTURARE ÎN HCl + ACOR-42 + HEXAMETILENTETRAMINĂ/TIMP DE FRACTURARE ÎN HCl)

HCl	5%				15%				28%			
Oțel / t, °C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	4,34	6,42	7,23	6,49	7,76	8,41	9,56	11,71	27,96	36,99	51,80	46,60
C-75	6,69	8,53	10,53	13,43	28,00	28,26	28,33	29,27	37,16	37,35	52,00	52,50
N-80	16,37	22,18	29,38	36,00	73,88	102,09	102,84	129,20	38,55	38,81	52,16	65,38

Tabelul 4

VALORILE EXPERIMENTALE ALE TIMPULUI DE FRACTURARE (ORE) A OȚELURILOR TESTATE ÎN MEDIU DE HCl + ACOR—H (1%) + HEXAMETILENTETRAMINĂ (1%).

HCl	5%				15%				28%			
Oțel / t, °C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	900,00	233,50	72,00	34,25	650,00	185,90	55,00	29,00	340,00	96,50	28,50	15,50
C-75	1060,00	299,20	90,50	40,20	845,50	266,50	72,50	35,05	430,00	121,35	37,90	20,50
N-80	1950,00	450,00	106,25	56,50	1460,00	330,00	78,02	38,02	650,00	175,00	46,80	23,50

Tot din tabelul 2, se poate observa că, la aceeași concentrație de HCl în mediu, creșterea temperaturii duce la micșorarea timpului de fracturare.

Din compararea valorilor timpului de fracturare, date în tabelul 2, cu rezultatele experimentale obținute în absența inhibitorului [9], se poate obține raportul dintre timpul de fracturare în prezența inhibitorului ($t_f^{i_1}$) și în absența acestuia (t_f^0), conform tabelului 3.

În urma rezultatelor obținute se poate trage concluzia că inhibitorul ACOR-42 (0,3%), în sinergism cu hexametilentetramină (1%), inhibă fracturarea oțelurilor testate în mediu de HCl, creînd un film continuu și hidrofob pe suprafața metalică, care împiedică pătrunderea hidrogenului în rețeaua cristalină.

Din tabelul 3, se observă că raportul $t_f^{i_1}/t_f^0$ crește cu temperatura și cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, în toate soluțiile de acid clorhidric folosite. Acest raport este mai mare decît atunci cînd s-a folosit inhibitorul ACOR-42 în lipsa sinergismului cu hexametilentetramină [10].

De asemenea raportul $t_f^{i_1}/t_f^0$ are valoarea cea mai mare în soluția de HCl 15% pentru oțelul N-80. Deci, inhibitorul ACOR-42 în sinergism cu hexametilentetramină este cel mai eficace în soluția de HCl 15%, pentru oțelul cu cea mai mare valoare a rezistenței la rupere.

Aceleași constatări se pot observa și în cazul încercărilor la coroziune fisurantă sub tensiune, efectuate pe aceleași probe de oțel în soluții de acid clorhidric cu inhibitor ACOR-H (1%) în sinergism cu hexametilentetramină (1%).

Variația timpului de fracturare cu temperatura în aceste medii este redată în figurile 4, 5 și 6, respectiv pentru oțelurile J-55, C-75 și N-80. Rezultatele

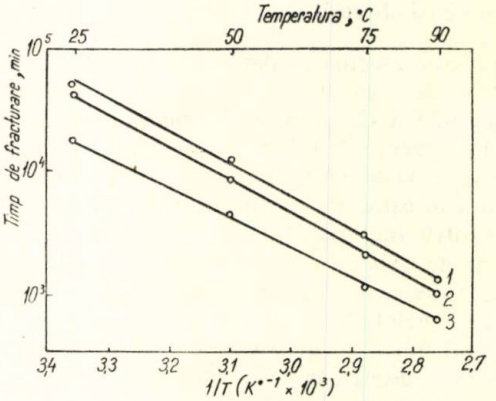


Fig. 5. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel C-75, în mediu de HCl + ACOR-H + hexametilentetramină:

C—75 *1* — HCl 5% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
2 — HCl 15% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
3 — HCl 28% + ACOR—H 1% + HMTA 1%

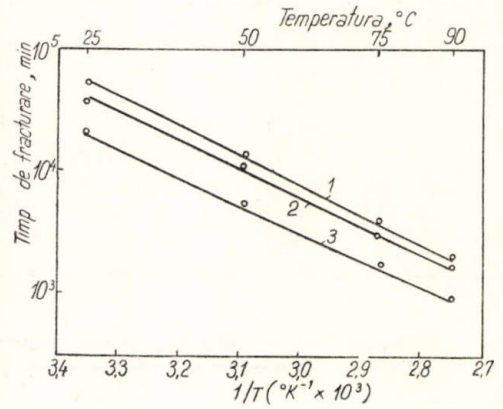


Fig. 4. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel J-55, în mediu de HCl + ACOR-H + hexametilentetramină:

J—55 *1* — HCl 5% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
2 — HCl 15% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
3 — HCl 28% + ACOR—H 1% + HMTA 1%

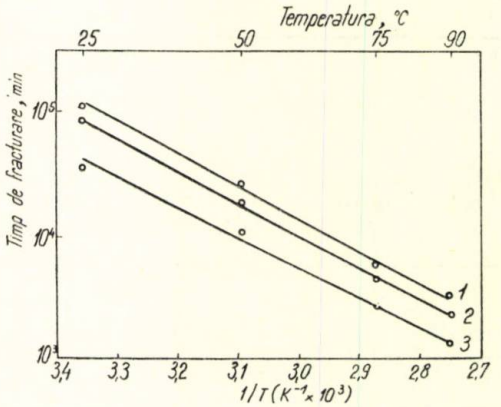


Fig. 6. Variația timp de fracturare — temperatură pentru oțel N-80, în mediu de HCl + ACOR-H + hexametilentetramină:

N—80 *1* — HCl 5% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
2 — HCl 15% + ACOR—H 1% + HMTA 1%
3 — HCl 28% + ACOR—H 1% + HMTA 1%

Tabelul 5

RAPORTUL $t_f^{i_2} / t_f^0$ (TIMP DE FRACTURARE ÎN HCl + ACOR—H + HEXAMETILENTETRAMINĂ/TIMP DE FRACTURARE ÎN HCl)

HCl	5%				15%				28%			
Oţel / t, °C	25	50	75	90	25	50	75	90	25	50	75	90
J-55	4,88	8,31	14,06	12,36	12,00	13,18	20,00	27,61	28,81	44,26	67,85	62,00
C-75	7,46	12,73	19,46	25,12	32,77	54,38	60,41	63,72	51,80	62,23	108,28	102,50
N-80	17,60	25,00	32,69	37,66	81,11	106,45	120,03	152,08	125,00	143,40	156,00	180,77

Tabelul 6

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE ALE PROCESULUI DE COROZIUNE ALE OŢELURILOR TESTATE ÎN MEDIUL DE HCl (VALORI DATE ÎN KCAL/MOL)

Mediu	HCl *			HCl + ACOR-42 (0,3%) + + hexametilentetramină (1%)			HCl + ACOR-H (1%) + + hexametilentetramină (1%)		
Oţel / HCl, %	5	15	28	5	15	28	5	15	28
Oţel J-55	23,616	22,880	20,916	19,786	19,265	18,761	17,846	17,022	16,267
Oţel C-75	22,880	22,147	19,265	20,317	19,786	18,304	19,265	18,304	17,388
Oţel N-80	22,147	21,530	18,761	20,916	20,317	16,638	20,317	19,265	17,846

* date publicate în lucrarea anterioară [9].

experimentale sînt redate în tabelul 4, iar valorile raportului $t_f^{i_2}/t_f^0$ sînt redate în tabelul 5.

Deosebirea dintre folosirea sinergismului cu ACOR-H şi cel cu ACOR-42, în mediu de HCl, constă în faptul că în soluţia de HCl 28% timpul de fracturare creşte cu mărirea rezistenţei la rupere a oţelurilor în primul caz, faţă de cel de-al doilea. Aceasta se poate observa atît din compararea datelor din tabelul 4 cu 2, cît şi a datelor din tabelul 5 cu 3.

Deci, se poate afirma că inhibitorul ACOR-H în sinergism cu hexametilentetramină are o eficacitate mai bună în ceea ce priveşte micşorarea susceptibilităţii la fracturare a oţelurilor J-55, C-75 şi N-80 în mediu de acid clorhidric, decît inhibitorul ACOR-42 în sinergism tot cu hexametilentetramină. În acest din urmă caz, faptul că în soluţia cu HCl 28% timpul de fracturare scade cu creşterea rezistenţei la rupere a oţelurilor testate denotă că filmul superficial format pe suprafaţa metalică nu este atît de rezistent la acţiunea mai puternic corosivă a soluţiei de HCl 28%. Nu acelaşi lucru se poate spune în cazul în care în soluţia de HCl 28% este prezent inhibitorul ACOR-H în sinergism cu hexametilentetramină, după cum se poate observa din compararea datelor din tabelele 2 şi 4.

Spre deosebire de cazul folosirii inhibitorului ACOR-42 în sinergism cu hexametilentetramină, în prezenţa inhibitorului ACOR-H, cel mai mare raport $t_f^{i_2}/t_f^0$ s-a găsit în soluţia de HCl 28%, însă tot pentru oţelul cu cea mai mare rezistenţă la rupere (N-80).

Din reprezentările timpului de fracturare în funcţie de temperatură, redate în figurile 1—6, s-au putut calcula energiile de activare a procesului de coroziune pe baza relaţiei:

$$E = 4{,}576 \text{ tg } \alpha \text{ (cal/mol)}$$

unde: tg α este panta funcţiei $t_f = F(1/T)$, iar t_f este timpul de fracturare.

Valorile energiilor de activare calculate pe baza acestei relaţii sînt redate în tabelul 6. După cum se observă din acest tabel, atît inhibitorul ACOR-42, cît şi inhibitorul ACOR-H scad atît viteza de reacţie (în cazul de faţă aceasta reprezintă creşterea timpului de fracturare), cît şi valoarea energiei de activare a procesului de coroziune în lipsa acestor inhibitori din mediul de HCl [9]. Aceşti inhibitori prezintă un interes practic atunci cînd se cere o reducere a vitezei de coroziune la temperaturi ridicate. Se consideră că aceşti inhibitori sînt menţinuţi la suprafaţa metalică prin adsorbţie specifică şi, în unele cazuri, prin chemosorbţie. Aceşti inhibitori contribuie la formarea unui film de reacţie şi, ca rezultat al acestuia, reacţia dintre metal şi acid poate avea loc numai prin difuziunea anionilor acidului prin porii fini ai stratului protector format pe suprafaţa metalică.

Din tabelul 6 se observă că energiile de activare în soluţiile de HCl încercate, în prezenţa unor astfel de inhibitori, sînt mai ridicate pentru oţelurile a căror rezistenţă la rupere este mai mare, excepţie făcînd doar cazul oţelurilor în mediul HCl 28% + + ACOR-42 (0,3%) + hexametilentetramină (1%). Aceasta explică valorile găsite experimental pentru timpul de fracturare, redate în tabelul 2.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat asupra inhibării fracturării oţelurilor de mare rezistenţă mecanică în mediu de acid clorhidric, se pot trage următoarele concluzii:

a. În mediul de HCl + ACOR-42 + hexametilentetramină:

— timpul de fracturare, la aceleaşi valori ale temperaturii şi ale concentraţiei, creşte cu mărirea

rezistenței la rupere a oțelurilor, atît în soluție de HCl 5%, cît și în cea de HCl 15% și scade cu creșterea rezistenței la rupere pentru soluția de HCl 28%;

— timpul de fracturare scade cu creșterea concentrației de HCl din mediu, la aceleași valori ale temperaturii;

— la aceeași concentrație de HCl în mediu, timpul de fracturare scade cu creșterea temperaturii;

— cea mai mare eficacitate a inhibitorului ACOR-42 în sinergism cu hexametilentetramină este pentru oțelul cu cea mai mare valoare a rezistenței la rupere în soluția de HCl 15%.

b. În mediul HCl + ACOR-H + hexametilentetramină:

— timpul de fracturare a oțelurilor încercate, la aceleași valori ale temperaturii și concentrației, crește cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor în toate soluțiile de HCl;

— timpul de fracturare scade cu creșterea concentrației de HCl din mediu, la aceleași valori ale temperaturii;

— la aceeași concentrație de HCl din mediu, timpul de fracturare scade cu creșterea temperaturii;

— eficacitatea cea mai mare a inhibitorului ACOR-H în sinergism cu hexametilentetramină s-a găsit pentru oțelul cu cea mai ridicată valoare a rezistenței la rupere în mediul de HCl 28%.

Energiile de activare, calculate pentru procesul de coroziune în mediile încercate ale oțelurilor J-55, C-75 și N-80, se constată că cresc odată cu mărirea rezistenței la rupere a oțelurilor, exceptînd cazul în mediul de HCl 28% + ACOR-42 + hexametilentetramină.

Atît inhibitorul ACOR-42, cît și ACOR-H în sinergism cu hexametilentetramină au o bună eficacitate în reducerea susceptibilității la fracturare a oțelurilor de mare rezistență mecanică testate în mediu de HCl. Inhibitorul ACOR-H este mai eficient în reducerea acestei susceptibilități, în comparare cu inhibitorul ACOR-42.

Bibliografie

1. Coulter, A. W. și Claiborne, T. S., Materials Protection *7*, nr. 6, 1968, p. 23.
2. Nielsen, N. A., Corrosion *27*, 1971, p. 173.
3. Bianchi, G., Mazza, F. și Torchio, S., Conf. on the Theory of Stress Corrosion Cracking, NATO Science Commitee, Ericeira, Portugal, Corr. Sci., 1971.
4. Bianchi, G., Mazza, F. și Torchio, S., 5th Intern. Congresson Metallic Corrosion, NACE, Houston, 1974, p. 380.
5. Haney, E. G., Fugassi, P. și Christner, D. B., Corrosion *28*, nr. 1, 1972, p. 17.
6. Chen, C. M. și Kirkpatrick, H. B., Corrosion *30*, nr. 6, 1974, p. 218.
7. Setterlund, R. B., Materials Protection *4*, 1965, p. 27.
8. Pinard Legry, G. și Montouelle, J., Corrosion et Anticorrosion *17*, 1969, p. 7.
9. Radovici, O. și Popa, M. V. Rev Chim. *26* nr. 8, 1975, p 672.
10. Radovici, O. și Popa, M. V., Rev. Chim., *27*, nr. 1 1976, p. 46.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU ȘI A CARBONATULUI DE CALCIU PULBERE

BREVET R.S.R. Nr. 58274

Brevetul se referă la obținerea oxidului de magneziu de puritate ridicată și a carbonatului de calciu pulbere, din dolomită calcinată la 1 000—1 100°C și hidratată sub formă de barbotină. Se tratează barbotina de dolomită cu o soluție de azotat de magneziu într-o cantitate echivalentă față de conținutul de oxid de calciu al barbotinei, obținîndu-se o suspensie de hidroxid de magneziu în soluție de azotat de calciu. Suspensia se separă prin hidrociclonare în două părți: o primă parte, fină, din care precipitatul de hidroxid de magneziu se calcinează la temperatura de 400—600°C și a doua parte, grosieră, care, după amestecare cu filtratele de la partea fină, se carbonatează cu gaze ce conțin 30% CO_2 pînă la un *p*H neutru, obținîndu-se un precipitat de carbonat de calciu, care se filtrează și se usucă, iar soluția de azotat de magneziu filtrată se recirculă la tratarea unei noi cantități de barbotine.

Avantajele invenției constau în faptul că oferă o tehnologie simplă; permite fabricarea unui produs de mare pondere pentru industria refractarelor magneziene; se asigură fabricarea oxidului de magneziu fără deșeuri de fabricație și reziduuri industriale, iar carbonatul de calciu pulbere de mare finețe, rezultat ca produs secundar, poate avea diverse utilizări în industrie, agricultură și zootehnie.

Dosar nr. 68.527
Data înregistrării: 21.10.1971
Data publicării: 25.04.1975

Autori:
Ing. Suciu Ion
Man Emil
Morar Aurelia

Int. Cl.: C 01 E 5/06; C 01 F 5/16
Cl.: 12 m, 5/06; 12 m, 5/16.

Titular: Combinatul de produse sodice — Ocna Mureș

CORNELIU COCIAȘU
NICOLAE IOANESI
AUREL COBZARU

Reducerea poluării datorate motoarelor cu ardere internă

D.C. 662.6:628.5

The decrease of polluting agents produced by the internal-combustion engines following the transportation means development requires the improvement of the fuels, lubricants as well as the development of new fuels. The paper also deals with the post-combustion or exhaust gas absorption.

În ultimul deceniu, dezvoltarea impetuoasă a transporturilor rutiere de mărfuri și persoane, care folosesc motoare cu ardere internă ca mijloc de tracțiune contribuie în cea mai mare măsură la poluarea atmosferei, mai ales în marile centre urbane. În anul 1968 în Statele Unite ale Americii poluarea datorită transportului auto ocupa un procent de 41,9% din totalul emisiunilor poluante [1]. În anul 1969, în atmosferă, în S.U.A, s-au împrăștiat peste 281 mil. t emisiuni poluante artificiale, din care jumătate s-au atribuit transportului motorizat [2]. Astfel, 61% din gradul de poluare se datorește automobilelor, 16% industriei, 14% centralelor electrice, 6% încălzirii și 3% incinerărilor. În marile centre urbane, cantitatea totală de poluanți datorită automobilelor, în t/zi, era la Los Angelos de 11 000, la New-York (centrul orașului) de 3 500 și la Paris de 1 500—2 000. Situația este, de asemenea, alarmantă în unele țări dezvoltate industrial unde a crescut vertiginos numărul autovehiculelor [3].

În afară de acestea, motoarele cu ardere internă contribuie la poluarea mediului în locurile de muncă, unde ele pun în mișcare diferite utilaje, generatoare, grupuri electrogene și altele.

Inițial, motoarele cu ardere internă și carburanții necesari acestora au fost dezvoltate fără a se ține seama de efectele poluante.

Cele peste 230 mil. vehicule motorizate, s-a estimat ca existente în întreaga lume, sînt acționate de motoare cu ardere internă, care utilizează drept carburanți produse petroliere. În consecință, se urmărește în prezent modficarea cuplului motor—carburant, în vederea diminuării gradului de poluare.

Poluanții emiși de carburanții pentru motoare (benzine, combustibili Diesel — motorine sau gaze lichefiate —, metan, propan, butan) sînt conținuți atît în gazele de eșapament, cît și în gazele de evaporare de la rezervor, carburator și carterul motorului și diferă atît din punct de vedere calitativ, cît și cantitativ, după tipul de motor, întreținerea autovehiculului și condițiile de circulație.

Gazele de eșapament ale motoarelor cu aprindere comandată (Otto) conțin importante cantități de produși poluanți, ca: oxid de carbon (care, în funcție de regimul motorului, pot atinge 11—12% vol. pe cînd limita reglementară a regimului de ralanti este de 4,5%), oxizi de azot, hidrocarburi nearse, compuși ai sulfului, oxizi de plumb, zinc, silicați, grafit, wolfram, molibden etc., din combustibil uleiuri și unsori, și chiar aldehide (în special formaldehidă).

La motoarele în doi timpi, gazele de eșapament conțin hidrocarburi nearse, în concentrație mai mare, precum și particule coloidale sub formă de fum. Motoarele cu autoaprindere prin compresiune (Diesel) emit ca produși poluanți cantități mari de oxizi de azot, fum negru (format din particule de carbon și carboide) și substanțe cu miros urît (în mare parte hidrocarburi nearse) emise, în special, la accelerarea bruscă, la supraîncărcarea motoarelor cu rotație constantă și, totodată, la urcarea unei pante. Fumul poate apărea și la pornirea motorului la rece și în regim de ralanti.

Tot o sursă de poluare se pot considera praful datorat autovehiculelor și particulele din pneuri, care sînt echivalente, după un calcul făcut în S.U.A., cu cantitatea de plumb emisă de motoare.

În tabelul 1 se prezintă, comparativ, diferitele emisiuni poluante ale vehiculelor, după tipul de combustibil [4].

Tabelul 1

COMPOZIȚIA DIFERITELOR EMISIUNI POLUANTE ALE VEHICULELOR DUPĂ TIPUL DE COMBUSTIBIL

Component	L.P.G.	Motorină	Benzină
CH	pînă la 600 p.p.m.	sub 300 p.p.m	pînă la 1%
CO	pînă la 7%	pînă la 2000 p.p.m.	pînă la 10%
NOx	pînă la 2000 p.p.m.	1000—4000 p.p.m.	2000—4000 p.p.m.
Aldehide	—	0,002%	0,004%
Fum	—	0,25g/cm³	0,5 g/cm³

Circulația în marile orașe, care comportă perioade lungi de viteză de ralanti, accelerări puternice și dezac-

Tabelul 2

Tipul de motor	Compoziția	U.M.	Mers în ralanti	Mers în regim	Accelerare	Dezaccelerare
Motor cu aprindere comandată	N_2	% vol	70,4	73,2	71,0	70,4
	H_2O	% vol	13,0	13,1	13,2	13,0
	CO_2	% vol	9,5	12,5	10,2	9,5
	CO	% vol	5,2	0,8	4,2	5,2
	CH	p.p.m.	750	300	400	4 000
	NOx	p.p.m.	30	1 500	3 000	60
Motor cu aprindere prin compresiune	CO	p.p.m.	0	0	500	0
	CH	p.p.m.	250	65	115	250
	NOx	p.p.m.	60	240	850	30

celerări repetate, determină mărirea concentrației emisiunilor poluante. Astfel, smogul fotochimic este un fenomen cunoscut în marile centre urbane din California și Tokio. În tabelul 2 se prezintă valorile concentrației produselor poluante în funcție de tipul de motor și de regimul de funcționare [5].

Gazele de eșapament conțin poluanți, ca: oxid de carbon, oxizi de azot (NOx) hidrocarburi inferioare (CH), aldehide și compuși cu plumb (tetraetil- sau tetrametilplumb, utilizați ca antidetonanți) care au influențe nocive asupra oamenilor, faunei, florei, cît și asupra construcțiilor, monumentelor și operelor de artă.

Pe plan mondial se fac cercetări intense pentru găsirea unor soluții tehnice, care să ducă la prevenirea, limitarea și desființarea noxelor emanate de motoarele cu ardere internă. Principalele direcții de cercetare sînt orientate spre:

— adaptarea unor soluții constructive care să permită modificări mecanice la motoare sau găsirea a noi tipuri de motoare;

— rezolvarea unor probleme de ordin chimic care să ducă la îmbunătățirea procesului de ardere în cilindri, prin adăugarea de aditivi în carburanți;

— utilizarea de noi carburanți;

— perfectarea arderii prin postcombustie (oxidarea cu catalizatori) sau reținerea cu adsorbanți a gazelor nocive rezultate prin ardere.

În eforturile pentru reducerea cantității de gaze nocive emise de motoarele cu ardere internă, constructorii de motoare și automobile au propus diverse soluții vizînd modificări ale elementelor de reglare sau ale parametrilor constructivi ai acestora.

În această lucrare se prezintă unele aspecte legate de ameliorarea procesului de ardere în cilindrii motoarelor prin aditivarea carburanților și introducerea de noi carburanți pentru motoare.

Modificări ale calității combustibililor

Emisiunile poluante pot fi reduse prin modificările calitative ale combustibililor convenționali. Pentru a se ajunge la un raport de compresiune cu valori mai mari de 10 se utilizează benzine cu cifre octanice de 96—100, în Europa, și de 100—106, în S.U.A. Obținerea acestor benzine depinde, în primul rînd, de componenții de bază (benzină de distilare primară, de reformare, de cracare catalitică), cît și de cei d corectare (izoparafine C_4—C_8) în funcție de materia primă de care dispun rafinăriile.

Pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor se solicită tot mai mult aditivi, care trebuie să nu fie toxici și totodată să contribuie la reducerea gradului de poluare.

Aditivii cei mai utilizați sînt antidetonanții pe bază de alchilplumb (tetrametil- și tetraetilplumbul sau alți alchili). Pentru înlocuirea acestor antidetonanți pe bază de plumb, toxici (tetraetilplumbul are o toxicitate comparabilă cu a acidului cianhidric) s-au propus pentacarbonilul de fier, ferocenul, tricarbonilul de metilciclopentadienilmangan, unii compuși de cupru și nichel, compuși organici nemetalici cu amine aromatice (anilină) etc. S-au mai propus și unii esteri, ca acetatul de butil, care permite diminuarea cantității de tetraetilplumb.

Aditivii de antiaprindere, ca esterii fosfatici (crezildifenilfosfatul și metildifenilfosfatul), transformă plumbul introdus ca antidetonant în fosfat de plumb, mult mai rezistent la reducerea la plumb metalic decît ceilalți compuși ai acestui metal rezultați prin combustie. În ultimul timp, utilizarea acestor produse este în regres, ca urmare a formării de depozite de calamină în motoare.

Coloranții azoici adăugați pentru identificarea calității benzinelor după culoare contribuie la mărirea cantității de oxizi de azot în gazele de eșapament.

Dintre antioxidanți, cu excepția derivaților fenolici, fenilendiamina contribuie la mărirea cantității de oxizi de azot, ca și dezactivatorii (inhibitorii) metalici (N,N-disaliciden-1,2-propandiamina), inhibitorii de coroziune (diimide), agenții anticongelanți (dimetilformamidă, amine, amide etc.) sau unii detergenți pentru motoare (alchilfosfați neutralizați cu amine, succinimide, amine, amide etc.).

Pentru micșorarea sau eliminarea completă a poluării datorate aditivilor adăugați combustibililor se cercetează și se experimentează noi compuși polifuncționali, care trebuie să fie nepoluanți, activi în cantități mici și convenabili din punctul de vedere al prețului, pentru a nu scumpi benzina.

Pentru reducerea cu 40—50% a procentului de fum rezultat din arderea motorinei se adaugă aditivi antifum pe bază de săruri organice ale metalelor alcalino-pămîntoase. Acești aditivi au prețuri destul

de mari, dar care se compensează prin scăderea consumului de carburant, ceea ce măreşte în acelaşi timp şi durata de viaţă a motorului [6].

Utilizarea de noi carburanţi

Pentru eliminarea cît mai completă a poluanţilor (monoxid de carbon, hidrocarburi, oxizi de azot, compuşi cu sulf, particule solide, funingine şi unele cantităţi neglijabile de acizi, aldehide etc.) s-au propus noi carburanţi, care prin ardere să dea produse nenocive, ca apă şi bioxid de carbon. Un astfel de carburant este alcoolul metilic, care are cifra octanică 130 şi poate fi amestecat pînă la 20% în volume cu benzină. Utilizarea metanolului necesită modificări minime ale motoarelor. Pe acest principiu, firma „Porsche" a construit un motor care funcţionează pe baza unui amestec de alcool metilic — benzină. Firma speră să treacă exclusiv la fabricarea unui motor acţionat numai de alcool metilic. În afară de metanol, s-au mai propus drept carburanţi şi alţi alcooli (în special alcoolul etilic), precum şi metanul (există vehicule acţionate cu acest combustibil) şi hidrogenul [7].

Hidrogenul este un combustibil ideal, deoarece prin combustie se transformă în apă, iar materia primă din care se prepară, apa, este inepuizabilă. Mai mult, prin arderea unui kilogram de hidrogen se produce o cantitate de trei ori mai mare de apă, decît prin arderea unei cantităţi echivalente de benzină. Hidrogenul poate fi utilizat în cele mai diferite scheme de motoare, dar are dezavantajul, ca şi alţi combustibili gazoşi şi chiar metanolul, că necesită un rezervor mare, ceea ce influenţează asupra spaţiului util sau a gabaritului autovehiculului.

Perfectarea arderii prin postcombustie sau adsorbţie

Utilizarea sistemelor auxiliare de postcombustie a gazelor de eşapament prin introducerea de reactoare termice are drept scop mărirea timpului de contact între gaz şi aerul adiţional în exces. Un astfel de sistem a fost pus la punct de firma Eugene du Pont et de Nemours [8]. În aceste sisteme, pierderea de randament, care rezultă prin mărirea contrapresiunii gazelor de eşapament necesare funcţionării pompei de aer secundar, antrenează o mărire a consumului, între 5 şi 10%, în cazul utilizării unei fracţiuni uşoare de carburant parţial volatilizat în momentul demarajului.

Postcombustia gazelor de eşapament constituie o metodă eficace pentru reducerea conţinutului de monooxid de carbon, hidrocarburi şi, în special, oxizi de azot, dar care prezintă dezavantajul de a forma depozite şi, de asemenea, eroziuni şi coroziuni datorită halogenilor. Pentru evitarea acestor neajunsuri este necesară o îmbunătăţire a proprietăţilor anticorosive şi detergente ale carburanţilor, ceea ce are ca urmare o scădere a randamentului energetic şi, deci, o mărire a consumului de carburant [9].

Firma NSU a realizat autovehiculul NSU RO-80, echipat cu un reactor pentru postcombustia termică a gazelor de eşapament.

Pentru reducerea hidrocarburilor emise prin evaporare sau prin gazul de carter, s-a propus colectarea acestora într-un rezervor auxiliar umplut cu cărbune activ din lemn, sau în carterul cilindru [8].

Perfectarea arderii prin postcombustia gazelor de eşapament cu ajutorul catalizatorilor se tratează separat într-o altă lucrare.

Legislaţia în vigoare. Concluzii

Problema conservării mediului constituie atît o preocupare naţională, cît şi una internaţională. Există o intensă activitate pe plan mondial concretizată prin conferinţe regionale şi bilaterale, şi organizarea primei Conferinţe a O.N.U cu privire la mediul înconjurător care a avut loc în anul 1972 la Stockholm.

În S. U. A., pentru lupta împotriva poluării s-a înfiinţat Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător (Environmental Protection Agency), care a impus norme severe în vederea reducerii noxelor, şi care urmăreşte totodată respectarea lor. Cheltuielile totale pentru combaterea poluării în S.U.A., în perioada 1970—1975, sînt evaluate la circa 105 miliarde dolari, din care numai pentru protecţia atmosferei s-au alocat 24 miliarde dolari [2]. Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător a elaborat în anul 1970 documentul „The Clean Air Amendaments Act", care a intrat în vigoare în anul 1976 [10, 11]. În acest document se prevede reducerea cu cel puţin 90% a poluanţilor din gazele de eşapament ale autovehiculelor, faţă de nivelul admis în anul 1971. Pentru moment, nu s-a stabilit în ce măsură vor trebui eliminaţi oxizii de azot din aceste gaze. Se pare, însă, că pentru încadrarea în normele federale va fi suficientă o reducere mult mai mică, faţă de normele de 90% impuse, după cum s-a putut demonstra cu un model matematic [12].

După normele americane, în perioada 1975—1976 se admit următoarele limite, în g/mila parcursă de autovehicul:

Noxa	1975	1976
CH	1,5	0,41
CO	15	3,4
NOx	3,1	3,1
Pb	—	lipsă

Prin realizarea acestor prevederi coeficientul de poluare datorat noxelor din gazele de eşapament scade de la 61 la 12%, faţă de situaţia prezentată la începutul acestei lucrări. Din gradul total de poluare industriei îi vor reveni 37%, centralelor electrice 36%, încălzitului locuinţelor 10% şi incinerării 5%. Bineînţeles, şi în aceste sectoare se iau măsuri corespunzătoare.

De asemenea, Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător a hotărît să instituie restricţii de folosire în benzine a aditivilor pe bază de plumb. Acest lucru a dus la punerea în vînzare, la jumătatea anului 1974, a unei benzine fără aditivi cu plumb [13].

Adoptînd această linie, „General Motors" a solicitat rafinăriilor să livreze din anul 1975 un carburant cu cifra octanică adecvată (COR 91 şi COM 83) şi calităţi îmbunătăţite, apt pentru reactoarele catalitice utilizate pentru reducerea oxizilor poluanţi din

gazele de eşapament ale autovehiculelor cu conţinut minim de fosfor şi plumb, dar cu caracteristici de volatilitate corespunzătoare carburanţilor cei mai volatili din S.U.A., cu punct final de maximum 193°C [9].

Măsurile pentru combaterea poluării datorată gazelor de eşapament emanate de autovehicule sînt relativ recente şi în afara reglementărilor americane menţionate, la care s-au raliat Canada, Suedia şi Japonia (ciclul modificat), mai există reglementările europene, cuprinse în două texte adoptate de Comisia Economică O.N.U. pentru Europa şi de Consiliul Comunităţii Europene, însuşite şi de alte state din afara comunităţii [1, 14]. Comunitatea Europeană preconizează o reducere a conţinutului de plumb din carburanţi în anul 1976 pînă la maximum 0,4 g/l. Pentru mărirea cifrei octanice va creşte cantitatea de hidrocarburi aromatice din benzine, dar care nu va depăşi 45% în cazul unei cifre octanice Research de 98 şi cu un conţinut de plumb de numai 0,15 g/l [9]. În Republica Federală Germania, după 1976 conţinutul de plumb admis va fi de 0,15 g/l.

În Elveţia, conţinutul maxim de plumb admis este de 0,5 g/l pentru benzina Super şi de 0,54 g/l pentru benzina Regular. În Austria, începînd din anul 1972, s-a impus reducerea cu 50% a conţinutului de plumb din benzină.

În ţara noastră pentru a se reduce acţiunea poluantă a compuşilor cu plumb, s-a admis ca benzina „Premium" (COR 98) să conţină cel mult 0,6 g/l, conţinut ce va fi redus progresiv după anul 1976, celelalte tipuri de benzină nefiind aditivate cu plumb.

Ca urmare a legislaţiei cu privire la reducerea poluanţilor în vigoare în majoritatea ţărilor şi pentru a nu se mări preţul benzinelor prin adăugarea unor aditivi mai costisitori, va trebui să se ajungă la un compromis între constructorii de motoare şi rafinării, atît pentru modificări constructive ale motoarelor, care vor duce la o micşorare a cifrei octanice cu 2—3 unităţi în raport cu nivelul actual, cît şi pentru modernizarea tehnologiilor de fabricare a benzinelor cu mărirea cifrei octanice cu 4—6 unităţi. Această creştere a cifrei octanice se va realiza plecîndu-se de la o benzină de reformare cu un conţinut de circa 32% hidrocarburi aromatice.

Realizarea benzinelor cu cifră octanică ridicată fără conţinut de plumb necesită investiţii mari pentru introducerea metodelor de reformare catalitică modernizarea instalaţiilor existente, precum şi introducerea în profilul rafinăriilor a proceselor tehnologice corespunzătoare.

Diminuarea emisiunilor poluante din combustibilul Diesel (motorine) se poate realiza prin obţinerea de carburanţi din fracţiuni de distilare medie sau uşoare, care dau prin combustie o cantitate redusă de fum. De asemenea, prin adăugarea de aditivi antifum, cantitatea de fum din gazele de eşapament scade.

Pentru protecţia mediului în ţara noastră s-a elaborat o legislaţie şi s-a înfiinţat în cadrul Academiei R.S.R. un comitet pentru prevenirea poluării mediului. Acest comitet a stabilit un program de lucru care are în vedere evitarea poluării atmosferei de către autovehicule, şi anume:

— adoptarea la fabricarea motoarelor cu ardere internă a soluţiilor constructive şi funcţionale în vederea reducerii emisiunilor de produse poluante;

— generalizarea controlului emisiunilor poluante;

— dotarea unităţilor de întreţinere şi reparaţii cu aparate pentru determinarea acestor emisiuni;

— limitarea importului de autovehicule acţionate de motoare cu aprindere comandată în doi timpi;

— organizarea controlului periodic al concentraţiei CO, CH, NOx şi Pb în atmosfera din zonele de circulaţie intensă urbană, în vederea stabilirii de măsuri cu privire la organizarea circulaţiei;

— obţinerea de combustibili pentru motoare cu emisiuni poluante reduse;

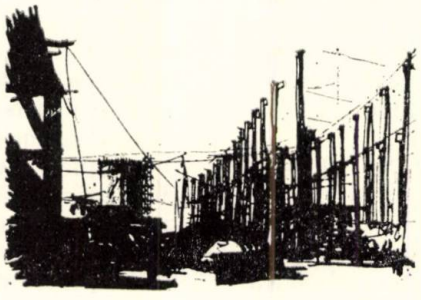
— punerea în afara circulaţiei a autovehiculelor care produc gaze bogate în emisiuni poluante;

— intensificarea cercetărilor cu privire la efectele combinate ale noxelor emise de autovehicule asupra sănătăţii publice.

Respectarea cu stricteţe a acestor măsuri va duce la diminuarea poluării, la conservarea mediului şi la apărarea sănătăţii oamenilor, implicit a capacităţii de muncă, întrucît lucrul în mediu toxic are ca urmare scăderea efortului fizic şi intelectual.

Bibliografie

1. Lagarde, F. Revue de l'Association française des tehniciens du petrole nr. 221, 1973, p. 90.
2. * * * Progresul tehnologic şi mediul înconjurător (pliant).
3. Ioanesi, N. Lucrările Comisiei Economice O.N.U, pentru Europa — Comitetul industriei chimice — Seminarul asupra industriei chimice şi mediului, Varşovia (Polonia) dec. 1973.
4. Hotar, G., Vortrag auf der 46. Sondertagung der Arbeitsgnuppe „Hüttenwerke und Metallindustrie" des Arbeitskreisses Sicherheitstechnik, Wien 8 Okt. 1974.
5. Syretoy, J. Pollution atmospherique, nr. spec. iul., 1972, p. 146.
6. * * * Rev chim, **24**, nr. 6, 1973, p. 488.
7. * * * Hydrocarbon Processing, Sectiun **1**, 53, nr. 2, 1974, p. 17.
8. Gyss, M., Revue de l'association française des techniciens du petrole nr. 221, sept. oct. 1973, p. 100.
9. Jublot, M. Revue de l'Association française des techniciens du petrole, nr. 221, sept.—oct. 1973, p. 108.
10. Cornelle, M. Revue de l'Association française des techniciens du petrole nr. 221, sept.—oct. 1973, p. 105.
11. Acres, G. J. K., Cooper, B. S. şi Matlack, G. L. Petrolieri d'Italia **20**, nr. 11, 1973, p. 77.
12. * * * Rev. Chim. **24**, nr. 10, 1973, p. 845.
13. * * * Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 342.
14. Bireu, M. Revue de l'Association française des techniciens du petrole nr. 221, sept.—oct. 1973, p. 96.



NICOLAE TOTIR
SOFIA MARCHIDAN
CONSTANTIN VOLANSCHI
NICOLAE CIMPOERU
RODICA ANDREI

Dozarea erbicidelor *s*-triazinice

D. C. 632.954:543.06

A review of the main physico-chemical methods applied to the analysis of the s-triazine herbicides is given and the possibilities of these methods are discussed.

Producerea și folosirea în agricultură a erbicidelor *s*-triazinice atrage după sine necesitatea elaborării unor metode de analiză specifice și cu sensibilitate ridicată necesare pentru determinarea și urmărirea variației concentrației acestora în diferite medii.

De la sinteza primelor *s*-triazine în 1952 de către G y s i n și K n ü s l i [1] și pînă în prezent, au fost publicate numeroase articole privind dozarea erbicidelor *s*-triazinice din sol, ape reziduale și medii biologice, din care reies în primul rînd dificultățile experimentale deosebite privind elaborarea unor metode de analiză precise și sensibile la concentrațiile mici de triazine care se întîlnesc obișnuit în aceste medii.

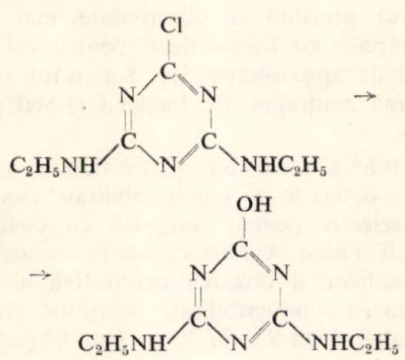
În cele ce urmează vor fi prezentate pe rînd rezultatele obținute de diferiți autori privind dozarea erbicidelor *s*-triazinice prin folosirea principalelor metode fizico-chimice de analiză.

1. Dozarea spectrofotometrică a *s*-triazinelor

Pentru prima dată de la sintetizarea lor, *s*-triazinele au fost identificate și determinate printr-o metodă spectrofotometrică elaborată de D e l l e y [2,3] în anul 1955. Metoda propusă permitea numai dozarea 2-cloro-4,6-dialchilamino-*s*-triazinelor. Ulterior, metoda a fost adaptată și pentru dozarea altor *s*-triazine [4, 5] ca ametryn, atraton, prometron, prometrin și altele.

W a r d și W e b e r [6] au studiat spectrele de absorbție în UV obținute atît în mediu acid, cît și în mediu bazic pentru diverse alchilamino-*s*-triazine substituite corelîndu-le cu structura lor moleculară și ionică.

În principiu, determinarea *s*-triazinelor prin metoda spectrofotometrică în UV constă în hidroliza acestora și dozarea hidroxiderivaților obținuți. În procesul de hidroliză gruparea din poziția 2 este înlocuită cu OH, de exemplu hidroliza simazinei decurgînd după următoarea schemă:



Hidroliza totală a *s*-triazinelor are loc în soluții acide (1 N — H_2SO_4) la temperatura de 50°C pentru produșii clortriazinici și în condiții mai energice, la fierbere, pentru metoxi- și tio-metoxiderivați. Metoda poate fi aplicată deci la derivații cloro- tiometoxi- și metoxi — ai *s*-triazinelor [7].

Dozarea prin spectrofotometrie în UV a hidroxiderivaților se bazează pe faptul că aceștia prezintă un maxim de absorbție la 240 nm și cîte un minim la 225 și 255 nm.

Limita de detecție a metodei este de 2—5 μg. Sensibilitatea depinde de substanța analizată și variază între 0,3—0,1 p.p.m. și chiar sub această limită.

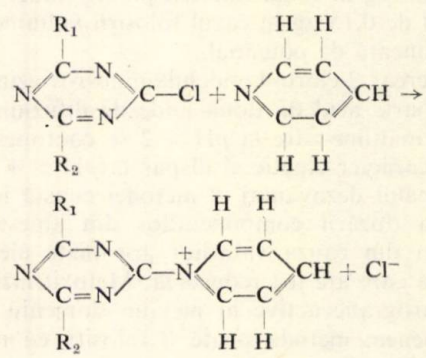
Principalul dezavantaj al metodei spectrofotometrice constă în faptul că permite numai dozarea totală a *s*-triazinelor împreună cu hidroxiderivații respectivi prezenți în probă, deci fără posibilitatea de dozare separată a hidroxiderivaților și a *s*-triazinelor.

s-Triazinele pot fi determinate și prin metoda spectrofotometrică în IR. Astfel, C h e n [8] a dozat atrazinul, propazinul, simazinul și hidroxiderivații corespunzători, iar B ă d i l e s c u și colaboratorii [9] au dozat prometrinul și propazinul din produșii tehnici utilizînd ca solvent $CHCl_3$. În acest fel s-au îndepărtat hidroxiderivații respectivi foarte puțin solubili în $CHCl_3$.

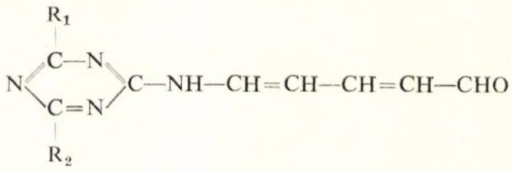
2. Metoda colorimetrică de dozare

Metoda colorimetrică poate fi aplicată la dozarea clortriazinelor, mecanismul de reacție fiind probabil același ca și în cazul reacției Z i n c k e [5]. B u r c h f i e l d și S c h u l d t [10] au arătat pentru prima dată că această reacție poate fi folosită la dozarea *s*-triazinelor cu conținut de clor.

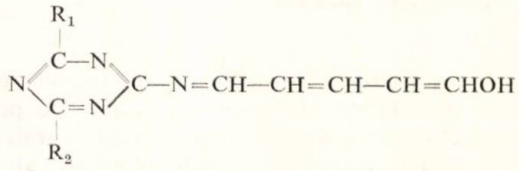
În principiu, metoda se bazează pe reacția dintre *s*-triazine și piridină, în soluție alcalină, ducînd la formarea unui produs de culoare galbenă, puțin stabil; reacția are loc conform următorului mecanism probabil:



În prezența hidroxidului de sodiu are loc apoi desfacerea ciclului piridinic la produsul:



care este în echilibru cu forma enolică:



Maximul de absorbție se situează la 436 nm. Culoarea este foarte instabilă, datorită descompunerii în timp a produsului, cu formare de aminotriazină.

R a g a b și Mc. C o l l u m [11] au studiat influența diferiților parametri asupra reacției, elaborînd cîteva metode de obținere a unor cromofori mai stabili.

Aplicarea metodei la analiza probelor de sol a fost făcută de către K n ü s l i [5]. R a d k e și colaboratorii [12] au adus îmbunătățiri metodei de analiză, aplicînd-o tot la dozarea atrazinului din sol.

H l u c h a n și P a l u s o v a [13] au determinat prometrinul din soluție apoasă printr-o reacție de culoare cu *m*-$NaO_3SC_6H_4N$: NC_6H_4NHPh-*p*. Ametrinul și desmetrinul dau aceeași reacție de culoare.

Metoda colorimetrică de analiză nu a căpătat o aplicare largă datorită dificultăților întîmpinate în obținerea unor rezultate reproductibile cauzate de instabilitatea cromoforului.

3. Metoda polarografică de dozare

T h o m p s o n [14] a arătat că erbicidele *s*-triazinice, care au grupe cloro- sau metiltio- în poziția doi, sînt polarografic active. În prealabil a fost pusă în evidență activitatea polarografică a simazinei în 1962 [15].

Analiza, așa cum este indicat de către H a y e s, S t a c e y și T h o m p s o n [16], poate fi efectuată fie prin polarografie clasică, fie prin voltametrie cu variație lineară de potențial. Reducerea are loc în mediu acid în una sau două trepte apropiate la un $E_1/_2 \cong -1{,}0$ V, curentul limită total variind liniar cu concentrația pînă la circa 2×10^{-4} M *s*-triazină. S-a stabilit că limita de detecție este de aproximativ 1,5 pînă la 2,0 μg în cazul folosirii polarografiei convenționale și de 0,15 μg în cazul folosirii voltametriei cu variație lineară de potențial.

Reducerea 2-cloro-4,6-alchilamino-*s*-triazinelor la un *p*H foarte acid dă două unde de difuziune apropiate ca înălțime care la *p*H > 2 se contopesc căpătînd un caracter cinetic și dispar la *p*H > 4 [17].

Principalul dezavantaj al metodei constă în imposibilitatea dozării componenților din amestecul de *s*-triazine, din cauza valorilor apropiate ale potențialelor la care are loc reducerea. Metoxitriazinele nu sînt polarografic active în nici un domeniu de *p*H. De asemenea, metoda poate fi folosită cu rezultate bune numai în cazul în care se efectuează în prealabil o extracție a produsului de analizat, pentru evitarea interferențelor.

4. Dozarea cromatografică a s-triazinelor

Metoda de analiză fizico-chimică care a căpătat cea mai largă răspîndire la analiza erbicidelor *s*-triazinice este metoda cromatografică, care s-a dovedit a fi cea mai potrivită datorită selectivității și sensibilității ridicate.

a) *Cromatografia în fază gazoasă*

În literatura de specialitate există numeroase lucrări care conțin descrierea completă a diferitelor tehnici experimentale [7, 18, 19].

Primele încercări privind dozarea reziduurilor de erbicide *s*-triazinice au fost făcute folosindu-se un detector cu ionizare în flacără. Un astfel de detector a fost folosit de C h i l w e l l și H u g h e s [20] pentru dozarea a șase erbicide triazinice (simazin, atrazin, trietazin, atraton, prometron, prometrin), utilizînd două coloane de sticlă, una cu 0,5% Apiezon L pe suport de sticlă 120/150 mesh, iar cealaltă cu 0,1% poliester de etilenglicol adipat pe un suport de sticlă 120/150 mesh. Temperatura de lucru folosită a fost de 200°C, respectiv 175°C.

B e n f i e l d și C h i l w e l l [21] folosind o coloană de sticlă cu 0,1% poliester de etilenglicol adipat pe suport de sticlă 120/140 mesh a dozat mai multe erbicide triazinice.

Același detector a fost folosit și de H e n k e l și E b i n g [22] care au utilizat coloane de aluminiu de 2,5 și 3 m cu 2,5% Versamid 900 pe Diatoport S 60/80 mesh.

Principalul dezavantaj al acestui tip de detector constă în specificitatea redusă, care face foarte dificilă folosirea lui la analiza reziduurilor de triazine. Cu un astfel de detector se poate atinge o limită de detecție de 0,05 p.p.m.

Analiza erbicidelor triazinice prin folosirea unui detector cu titrare microcoulometrică a fost descrisă de către M a t t s o n și colaboratorii [23].

Detectorul cu fotometru cu flacără a fost folosit pentru prima dată de B r o d y și C h a n e y [24] pentru dozarea compușilor cu sulf și fosfor respectiv a tiometiltriazinelor. Principiul pe care se bazează detectorul constă în fotometrarea emisiei obținută prin arderea în flacără de hidrogen-aer a compușilor cu fosfor și sulf.

Detectorul prezintă o selectivitate mai ridicată pentru compușii cu fosfor decît pentru cei cu sulf în raportul de aproximativ 5:1. Separarea s-a făcut pe o coloană conținînd 4% Igepal CD-880 pe Anakrom ABS.

În anul 1965 C o u l s o n [25] a descris o metodă folosind un detector de conductibilitate electrolitică care este selectiv pentru compușii cu conținut de halogen, sulf și azot. Analiza constă în arderea produșilor de analizat și dozarea cantitativă a acestora prin măsurarea conductibilității soluțiilor. Autorul a folosit o coloană cu 8% Se-30 pe Gas Chrom Z. Cu

același detector și folosind o coloană de sticlă cu 3% OV-1 pe Chromosorb WHP 80/100 mesh sau 5% OV-17 pe Gas Chrom Q 80/100 mesh. Cochrane și Wilson [26] au dozat simazinul și atrazinul. Este posibilă dozarea unui număr mare de pesticide cu ajutorul unei coloane cu 3% OV-17 pe Gas Chrom Q 100/120 mesh așa după cum au arătat Cochrane, Wilson și Greenhalgh [27]. Autorii au stabilit că limita de sensibilitate a metodei este cuprinsă între 1 și 10 ng.

De asemenea a fost pusă la punct o metodă automată pentru extracția, purificarea și determinarea gaz-cromatografică a erbicidelor triazinice [28, 29].

Detectorul de conductibilitate electrolitică prezintă unele avantaje în ceea ce privește simplicitatea, economicitatea, sensibilitatea și forma maximelor obținute, ceea ce a dus la aplicarea cu succes a procedeului la analiza reziduurilor de erbicide *s*-triazinice. Astfel Westlake [30] a atins limita de detecție de 0,1—0,2 p.p.m. folosind un detector de conductibilitate electrolitică și o coloană cu 2% Reoplex pe Gas Chrom Q. Rezultate mai bune privind analiza pesticidelor din apă au fost obținute de Frimmel [31] prin cuplarea gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă, caz în care se pot efectua analize în domeniul 10^{-12} g.

Detectorul cu captură de electroni nu a căpătat o largă aplicare la analiza *s*-triazinelor datorită sensibilității reduse prezentate în acest caz [7]. În probă trebuie introduse cantități de 100—300 ng substanță pentru a obține un maxim acceptabil pentru analiza cantitativă. Astfel de rezultate au fost obținute de Burke și Holswade [32] pentru un număr mare de pesticide incluzînd simazinul, atrazinul și propazinul.

Dezavantajele acestui tip de detector în cazul analizării reziduurilor *s*-triazinice au fost puse în evidență și de alți autori [33, 34] prin folosirea în paralel a unui detector cu captură de electroni (^{63}Ni) și a unui detector cu conductibilitate electrolitică. Rezultate îmbunătățite privind analiza atrazinului și prometrinului cu ajutorul detectorului cu ionizare în flacără și a detectorului cu captură de electroni au fost obținute de către Gudzinowicz [35, 36].

Se pare că cel mai potrivit detector pentru analiza cantitativă a erbicidelor *s*-triazinice este detectorul termoionic cu flacără alcalină, detector care prezintă o selectivitate și o sensibilitate ridicată pentru compușii cu fosfor și azot, așa cum a fost arătat de Tindle și colaboratorii [37]. Este posibilă atingerea unei limite de detecție de 0,05, 0,02 și 0,001 p.p.m. pentru analiza reziduurilor din cereale, sol sau respectiv apă, fără o purificare a extractului.

Avantajele folosirii metodei cromatografice în fază gazoasă sînt multiple, ceea ce explică de ce această metodă a căpătat o aplicare atît de largă la analiza reziduurilor de erbicide *s*-triazinice.

b) Cromatografia pe hîrtie

Principalele rezultate obținute pînă în 1969 privind aplicarea cromatografiei pe hîrtie la analiza erbicidelor *s*-triazinice au fost trecute în revistă de Fishbein [19].

Cee și Gasparic [38, 39] au folosit această metodă pentru detectarea ciclului *s*-triazinic. Probele au fost hidrolizate timp de două ore cu acid clorhidric 1 N la 150°C într-un vas de sticlă, iar după răcire soluția a fost pipetată pe hîrtia cromatografică. Autorii au folosit pentru developare amestecul amoniac—propanol, iar identificarea a fost făcută cu $Hg(OAc)_2$—difenilcarbazonă.

Datorită sensibilității sale scăzute, metoda cromatografică pe hîrtie nu a căpătat o utilizare prea largă.

c) Cromatografia în strat subțire

Aplicarea cromatografiei în strat subțire la dozarea *s*-triazinelor a fost discutată pe larg de către Delley [18] și Fishbein [19].

Astfel Henkel și colaboratorii [40, 41] au descris comportarea unui număr mare de *s*-triazine pe strat subțire utilizînd silicagel G și developînd cu cloroform-nitrometan (1:1), cloroform—nitrometan (5:1) sau cloroform—diizopropileter (3:2).

Abbott și Wagstaffe [42] au folosit ca solvenți sistemele: diclormetan, hexan—acetonă (5:1) sau (7:3) și cloroform—nitrometan (1:1) pentru identificarea substanțelor active din amestecuri de erbicide.

Manner [43, 44] a dozat opt erbicide triazinice folosind diferite sisteme de developare. Și Koudela [45] a analizat erbicidele triazinice folosind straturi de silicagel, iar developarea a fost efectuată cu amestecuri de toluen—acetonă (17:3) sau benzen—acid acetic—apă (50:30:3).

Comportarea unui număr mare de substanțe incluzînd triazinele: atrazin, simazin, propazin și ametrin a fost studiată de Hamilton și Simpson [46] care au utilizat stratul subțire de Florisil în cinci solvenți.

Balinova [47] a folosit ca solvenți de developare pentru dozarea prometrinului, simazinului și atrazinului prin cromatografie în strat subțire difenilamina, *o*-toluidina și dimetilanilina.

Atrazinul, simazinul și prometrinul au fost determinate de Zawadzka și colaboratorii [48] prin folosirea unei plăci cu silicagel cu conținut de fluoresceină utilizînd ca solvent $CHCl_3$—Me_2CO (9:1).

Huss și Adamovic [49] au determinat reziduurile de ametrin și atrazin pe alumină la care s-a adăugat 0,01% uranin A, folosind ca solvent sistemul sulfură de carbon—acetat de etil.

Trebuie amintit că prin această metodă se pot obține numai rezultate semicantitative, cu o eroare de $\pm$ 20%, prin compararea spoturilor obținute pentru proba de analizat cu cele obținute pentru soluția—standard.

O metodă rapidă, îmbunătățită, de dozare semicantitativă a erbicidelor *s*-triazinice a fost dată de Frei și Nomura [50] care prin folosirea spectrofotometriei în UV au reușit să obțină dozarea *s*-triazinelor cu o precizie de $\pm$ 3% și cu o sensibilitate de 1 μg pe spot. După un procedeu asemănător, Fedorova și colaboratorii [51] au determinat triazinele din sol și apă.

Bibliografie

1. Gast A., Knüsli E. şi Gysin H., Experentia, **11**, 1955, p. 107.
2. Delley R., Internes Analysenverfahren, Basel: J. R. Geigy, 1955.
3. Gysin H. şi Knüsli E., Advances in Pest. Control Research, Ed.: R. L. Metcalf, Vol. III, p. 289, New York: Ed. Interscі. Publ., 1960.
4. Meyer R. şi Delley R., Advan. Pest. Control Res., 3, 1960, p. 301.
5. Knüsli E., Burchfield H. P. şi Storrs E. E., Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, Ed.: G. Zweig, Vol. IV, Academic Press, New York, 1964.
6. Ward T. M. şi Weber J. B., Spectrochim. Acta, **25A**, 1969, p. 1167.
7. Mattson A. M., Kahrs R. A. şi Murphy R. T., Residue Reviews, Ed.: F. A. Gunther, **32**, Springer-Verlag, 1970, p. 371.
8. Y. T. Chen J., J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists, **50**, 1967, p. 595.
9. Bădilescu S., Tincu M. şi Dejan M., Rev. Chim., **24**, 1973, p. 473.
10. Burchfield H. P. şi Schuldt P. H., J. Agr. Food Chem., **6**, 1958, p. 106.
11. Ragab M. T. A. şi Mc Collum T. P., J. Agr. Food Chem., **16**, 1968, p. 284.
12. Radke R. O., Armstrong D. E. şi Chester G., J. Agr. Food Chem., **14**, 1966, p. 70.
13. Hluchan E., Palusova O., Vod. Hospod., **21**, 1971, p. 346 B.
14. Thompson J. M., Proceedings of the Society for Analytical Chemistry, March 1966, p. 42.
15. * * * Southern Analytical Ltd., Camberley, Surrey., Polarography Applications Advisory Service Report No. 471 D dec. 1962.
16. Hayes M. H. B., M. Stacey şi Thompson J. M., Chem. Ind., **28**, 1967, p. 1222.
17. Supin G. S., Melnikova I. A., Bihovskaia T. N. şi Melnikov N. N., Zh. Obshch. Khim., **44**, 1974, p. 1208.
18. Delley R., Friedrich K., Karlhuber B., Székely G. şi Stammbach, K. Z. Analyt. Chem., **228**, 1967, p. 23.
19. Fishbein L., Chromatog. Rev., **12**, 1970, p. 167.
20. Chilwell E. D. şi Hughes D., J. Sci. Food Agr., **13**, 1962, p. 425.
21. Benfield C. A. şi Chilwell E. D., Analyst, **89**, 1964, p. 475.
22. Henkel H. G. şi Ebing W., J. Gas Chromatog., **3**, 1964, p. 215.
23. Mattson A. M., Kahrs R. A. şi Schneller J., J. Agr. Food Chem., **13**, 1965, p. 120.
24. Brody S. S. şi Chaney J. E., J. Gas Chromatog., **4**, 1966, p. 42.
25. Coulson D. M., J. Gas Chromatog., 3, 1965, p. 134.
26. Cochrane W. P. şi Wilson B. P., J. Chromatogr., **63**, 1971 p. 364.
27. Cochrane W. P., Wilson B. P. şi Greenhalgh R., J. Chromatogr., **75**, 1973, p. 207.
28. Ott D. E., Formica G., Liebig G. F., Eberle D. O. şi Gunther F. A., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, **54**, 1971 p. 1388.
29. Hörmann W. D., Formica G., Ramsteiner K. şi Eberle D. O., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, **55**, 1972, p. 1031.
30. Westlake W. E., Westlake A. şi Gunther F. A., J. Agr. Food Chem., **18**, 1970, p. 685.
31. Frimmel F., Schriften Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., Nr. 37, 1972, p. 91.
32. Burke J. A. şi Holswade W., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, **49**, 1966, p. 374.
33. Purkayastha R. şi Cochrane W. P., J. Agr. Food Chem., **21**, 1973, p. 93.
34. Yong Hong J. şi Chu Ada, J. Agr. Food. Chem., **21**, 1973, p. 711.
35. Gudzinowicz B. J., The Analysis of Pesticides, Herbicides and Related Compounds using the Electron Affinity Detector, Jarrell-Ash. Waltham, Mass., 1965, p. 108.
36. Gudzinowicz B. J., Gas Chromatographic Analysis of Drugs and Pesticides, Marcel Dekker, New York 1967, p. 466.
37. Tindle R. C., Gehrke C. W. şi Aue W. A., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, **51**, 1968, p. 682.
38. Cee A. şi Gasparic J., Anal. Fys. Metody Vyzk. Plastu Pryskyric, (Proc. Conf.) 1, 21—32, 1971; din Chem. Abstr., **75**, 147563, 1971.
39. Cee A. şi Gasparic J., Mikrochim. Acta, **6**, 1972, p. 823.
40. Henkel H. G., Chimia, **18**, 1964, p. 252.
41. Henkel H. G. şi Ebing W., J. Chromatog., **14**, 1964, p. 283.
42. Abbott D. C. şi Wagstaffe P. J., J. Chromatog., **43**, 1969, p. 361.
43. Manner L. P., J. Chromatog., **21**, 1966, p. 430.
44. Guth J. A. şi Manner L. P., J. Chromatog., **30**, 1967, p. 514.
45. Koudela S., J. Chromatog., **53**, 1970, p. 589.
46. Hamilton D. H. şi Simpson B. W., J. Chromatog., 39, 1969, p. 186.
47. Balinova A., Khim. Ind. Sofia, **44**, 1972, p. 402.
48. Zawadzka H., Adamczewska M. şi Elbanowska H. Chem. Anal. (Warsaw), **18**, 1973, p. 327.
49. Huss M. şi Adamovic V. M., J. Chromatog., **80**, 1973, p. 137,
50. Frei R. W. şi Nomura N. S., Mikrochim. Acta, 1968, p. 565.
51. Fedorova L. N. şi Samosvat L. S., Tr. Vses. Soveshch. Issled. Ostatkov Pestits. Profilakt. Zagryazneniya Prod-Pitan., Kormov Vnesh. Sredy, 2nd, Tallin, 1971, p. 207.

* * *

recenzie

* * *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Molybdän, Ergänzungsband. Teil B 1. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserfreie Antimon-, Wismut- und Alkalimolybdate. Achte völlig neubearbeitete Auflage. Gmelin, **Tratat de chimie anorganică. Molibden**. Volum complementar partea B 1. Combinaţii cu gazele rare, hidrogen şi oxigen, molibdaţi anhidri de stibiu, bismut şi alcalini. Ediţia a 8-a complet revizuită. Ed. Spinger, Berlin-Heidelberg — NewYork 1975, 241 pag.

Cartea reprezintă unul din volumele complementare din cadrul tratatului Gmelin de chimie anorganică, făcînd parte din seria B în care se prezintă combinaţiile molibdenului, spre deosebire de seria A în care sînt expuse prepararea şi proprietăţile metalului.

Primele două capitole intitulate „Molibdenul şi gazele rare" şi respectiv „Molibdenul şi hidrogenul" conţin cercetări privind adsorbţia, desorbţia precum şi vitezele de difuziune ale gazelor în metal, ştiut fiind că în aceste sisteme nu se formează combinaţii.

În capitolul 3 „Molibdenul şi oxigenul" sînt prezentate în primul subcapitol adsorbţia, desorbţia, difuziunea, diagramele de stare, cinetica şi termodinamica reacţiilor de formare şi transformare ale diferiţilor oxizi din cadrul sistemului Mo—O. În subcapitolele următoare sînt descrise amănunţit prepararea şi proprietăţile MoO_2 şi MoO_3 precum şi ale oxizilor intermediari Mo_4O_{11}, $Mo_{17}O_{47}$, Mo_5O_{14}, Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, şi $Mo_{18}O_{52}$ care au putut fi izolaţi şi a căror domenii de existenţă şi structuri au putut fi stabilite.

Capitolele 4 şi 5 se ocupă de molibdaţii de stibiu şi respectiv bismut, relevîndu-se faptul că dacă în sistemul MoO_3—Sb_2O_3 apar numai două combinaţii şi anume Sb_2MoO_6 şi respectiv $Sb_2(MoO_4)_3$, în schimb diagrama de stare MoO_3—Bi_2O_3 este foarte complicată şi domeniile de existenţă ale majorităţii fazelor nu sînt în acest caz stabilite încă definitiv.

Într-un capitol special sînt expuse bronzurile cu oxid de molibden. Aceste bronzuri, spre deosebire de bronzurile de wolfram cunoscute de mult timp, au fost preparate începînd doar din anul 1964 prin reducerea electrolitică a topiturilor de molibdaţi alcalini cu MoO_3 şi prezintă importanţă prin proprietăţile lor deosebite.

Capitolul 7, ultimul şi cel mai cuprinzător al volumului, prezintă pe parcursul a 61 de pagini toţi molibdaţii alcalini anhidri cunoscuţi, hidraţii molibdaţilor alcalini urmînd a fi trataţi în alt volum în cadrul sistemelor în care aceştia apar. La începutul capitolului se dă o scurtă privire de ansamblu asupra combinaţiilor molibdenului în treapta de oxidare 6. Apoi sînt discutate formarea şi proprietăţile molibdaţilor alcalini şi cele ale topiturilor şi sticlelor din sistemele M_2MoO_4—MoO_3 cu M = Li, Na, K, Rb, Cs. În continuare sînt tratate în subcapitole separate combinaţiile oxigenate ale molibdenului cu fiecare din metalele alcaline şi cu amoniul, urmînd ca în volumul următor al seriei să se continue prezentarea combinaţiilor molibdenului cu molibdaţii anhidri ai metalelor alcalino-pămîntoase, etc.

Volumul este bogat ilustrat (97 fig.) cu structurile cristaline ale compuşilor, grafice de variaţie a diferitelor proprietăţi şi diagrame de stare. Titlurile capitolelor şi subcapitolelor textului în limba germană sînt dublate pe marginea paginilor de traducerea lor în limba engleză. Prezentarea clară şi concisă a materialului, bazat pe o foarte vastă bibliografie adusă la zi, fac ca prin această nouă ediţie Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică să rămînă în continuare una din operele cele mai complete din acest domeniu. Prin informaţiile pe care le conţine este deosebit de util atît pentru cercetare, cît şi în practica din domeniul chimiei anorganice fiind de nelipsit în bibliotecile de specialitate.

I. CONSTANTIN CIUREA

AUREL VARDUCA
DAN VÎRTOSU
VICTORIA MĂRCULESCU
CONSTANTIN LUCA

Dozarea cu electrozi ion-selectivi a concentrațiilor submicromolare de cianuri din apele uzate

D.C. 543.257.1 : 628.543

The "in situ" measurements of CN^- ions by means of ion-selective electrodes have already been used for the continuous wastewater quality control. As far as surface waters frequently containing less than 0.026 mg/l CN^- are concerned, the literature mentions variants adaptable for cyanide continuous or discret flow measurements. These variants have as a common feature the conditions corresponding to the lower concentration limit (10^{-6} M) to which the transient phenomena have a peculitar weight in the electrodes response. The results of comparative research on four types of electrodes (Orion, Radelkis and two electrodes realised in our laboratory), which can be used in trace analyses of cyanides in waters are presented.

Pentru electrozii ion-selectivi de cianură (E.I.S. —CN^-) cu membrană de AgI—Ag_2S sau AgI înglobat într-o matrice de cauciuc siliconic, majoritatea autorilor indică drept limită inferioară pentru care se păstrează un răspuns nernstian al electrodului (59mV/decadă de concentrație) valoarea 10^{-6}M CN^- (26μg/l), valoare care, ținînd cont de condițiile de calitate impuse de standardele în vigoare este satisfăcătoare. Bineînțeles, concentrațiile măsurate pe această cale se referă în exclusivitate la specia CN^-, respectiv nu se pot determina cianurile complexe sau specia HCN [2, 3, 5, 7].

O serie de procedee analitice bazate pe tehnica adaosurilor cunoscute, permit în principiu estimarea conținutului global de cianură, însă, indiferent de procedeul ales, precizia măsurătorilor potențiometrice la concentrații de 10^{-6}M CN^-, depinde în ultimă instanță de caracteristicile primare și secundare ale electrodului la acest domeniu de concentrație [10]. Dependența potențialului de electrod de timp, respectiv alura curbelor $E = f(t)$, interpretarea acestora, constituie elemente primordiale în atingerea unei precizii acceptabile în măsurătorile electrochimice la conținuturi scăzute de cianură, în special în cazul determinărilor automate.

Menționate de către M ü l l e r și reluate la caracterizarea altor E.I.S.—[2, 4, 6], aceste curbe permit în principiu deducerea valorii E_∞, respectiv a potențialului final, într-o perioadă limitată de timp (2—5 min.).

Lucrarea de față prezintă un studiu comparativ asupra a două tipuri de E.I.S. —CN^-, la care s-a determinat dependența răspunsului pentru concentrații în domeniul 10^{-7}—10^{-5}M CN^-, în funcție de timp. În paralel s-a urmărit influența sensului de schimbare a concentrației asupra alurii curbelor $E = f(t)$, stabilindu-se o serie de corelații. Totodată în lucrare se redau comparativ rezultatele obținute prin dozările potențiometrice de cianură față de cele corespunzătoare procedeului spectrofotometric cu piridin-benzidină [9].

Partea experimentală

Aparatura. Pentru testări s-au folosit patru electrozi: un electrod cu membrană AgI (OP—I—1111D—Radelkis) și trei electrozi cu membrană de AgI—Ag_2S (Model 94—06 A—Orion Research și doi electrozi obținuți în laborator, I.C.P.G.A.—model—A și I.C.P.G.A.—model—B. Ultimul se caracterizează printr-un conținut mai mare de argint în membrană). Ca referință s-a folosit un electrod de Ag/AgCl, puntea electrolitică fiind de KNO_3 suprasaturată. Toate măsurătorile potențiometrice s-au realizat cu un milivoltmetru MV 85, înregistrările efectuîndu-se cu un înregistrator tip AR 25 (Unicam Linear Recorder).

Reactivii. Pentru toate măsurătorile, soluțiile de cianură s-au preparat prin diluări succesive cu NaOH 10^{-1}M ale unei soluții stoc de 10^{-1}M CN^-; pentru domeniul 10^{-7}—10^{-5}M CN^- soluțiile au fost preparate înaintea măsurătorilor potențiometrice, soluția stoc fiind păstrată la temperatură scăzută.

Modul de lucru. Pentru măsurătorile potențiometrice s-a asigurat o agitare constantă a probelor, precum și o termostatare la 20°C în celule de o construcție specială, volumul probelor luate în lucru fiind de 8 ml. Între măsurători electrodul indicator a fost spălat cu apă distilată și uscat prin tamponare cu hîrtie de filtru. Cît timp nu au fost utilizați, toți electrozii au fost menținuți uscați în aer. La fiecare serie nouă de determinări a fost verificat răspunsul electrozilor indicatori, prin raportare la o curbă de etalonare. Deoarece la intervale de 24 ore, electrozii Orion și Radelkis au prezentat variații de peste 0,5 mV, a fost necesar să se traseze zilnic curbe de etalonare.

Pentru testările comparative cu metoda colorimetrică, s-a lucrat conform metodei [9], cu mențiunea că

HCN a fost prins în 100 ml NaOH 0,1M din care 50 ml au fost folosiţi la determinările colorimetrice, iar restul de 50 ml pentru determinările cu E.I.S.—CN^-.

Rezultate şi discuţii

Limita de detecţie. Întrucît pentru scopuri de analiză în flux continuu, condiţiile sînt dinamice, E.I.S. —CN^- au fost testaţi, aşa după cum s-a menţionat, sub o agitare continuă şi uniformă a probei.

După cum se observă în figura 1, limita inferioară pînă la care se păstrează un răspuns nernstian este de circa 10^{-6}M pentru toţi cei patru electrozi. Se evidenţiază, de asemenea, faptul că electrodul I.C.P.G.A.—A avînd un răspuns de circa 68 mV/decadă de concentraţie, prezintă o sensibilitate mai mare. Pentru a se determina cu o mai bună precizie limita inferioară a dozărilor care pot fi efectuate cu ambele tipuri de electrozi, datele obţinute la un set de calibrare au fost exprimate sub forma antilog $E = f(CN^-)$ [6, 8]. Ţinînd cont de ecuaţia electrodului de cianură:

$$E = E^{0\prime} - 2{,}303\,\frac{RT}{F}\log\frac{2P_{AgI}}{\upsilon} - 2{,}303\,\frac{RT}{F}\log a_{CN^-} \quad (1)$$

unde P_{AgI} reprezintă produsul de solubilitate al iodurii de argint din membrană, υ — o constantă care depinde de regimul de agitare al soluţiei la suprafaţa membranei electrodului, iar a_{CN^-} activitatea ionilor cian în condiţii hidrodinamice şi de tărie ionică constantă, se poate scrie:

$$E = A - S\log(CN^-) \quad (2)$$

unde A reprezintă suma algebrică a valorilor constante din ecuaţia (1), S — panta de răspuns a electrodului (59 mV la 25°C), iar (CN^-) — concentraţia în ioni cian.

Dacă se antilogaritmează ambii membrii ai ecuaţiei (2) se obţine următoarea relaţie, unde $A' = \text{antilog}\,A/S$

$$\text{antilog}(E/S) = A' + (CN^-) \quad (3)$$

Relaţia (3) permite astfel a se estima grafic cu o precizie mai mare concentraţia de cianură, în comparaţie cu relaţia (1).

Prin utilizarea unor diagrame convenabile acestor tipuri de grafice (Gran'sPlot Paper-Cat. no. 70.00.92) pe domeniul de concentraţii 10^{-7}M—10^{-6}M CN^-, se pot detecta în limitele unei erori de $\pm 10\%$, cantităţi de $5 \cdot 10^{-7}$M CN^- cu electrozii cu membrană eterogenă, $7{,}5 \cdot 10^{-7}$M CN^- cu electrozii Orion şi respectiv $2{,}5 \cdot 10^{-7}$M şi $5 \cdot 10^{-7}$M CN^- pentru electrozii cu membrană policristalină I.C.P.G.A.—A şi I.C.P.G.A.—B.

Inerţia în răspuns a electrozilor de cianură

Este cunoscut faptul că pentru electrozii cu membrană solidă, timpul de atingere a potenţialului corespunzător stării de echilibru [2] depinde în principal de patru variabile: concentraţia la care se efectuează măsurătorile potenţiometrice; sensul şi respectiv amplitudinea schimbării de concentraţie; regimul hidrodinamic; natura membranei.

Literatura de specialitate prezintă două posibilităţi generale pentru a se exprima în termeni „cantitativi" inerţia în răspuns a E.I.S.: grafice de tip Orion, la care prin extrapolarea valorilor E obţinute la diferite perioade de timp se poate estima valoarea „E_∞" [3, 6] şi curbele de tipul $t/E = f(t)$ [4]. Dacă primele curbe permit evaluarea influenţei inerţiei de răspuns a electrozilor în termeni de eroare relativă de măsură raportată la E experimental şi E_∞ dedus, ultimele trasări facilitează estimarea timpilor pentru a se obţine o anumită fracţie din E ($t_{1/2}$ sau $t_{95\%}$, de exemplu).

Fără a se considera natura fenomenelor care intervin la interfaţa membrană-electrod/soluţie, graficele de tip Orion pornesc de la corelaţia empirică $E = A \cdot e^{-K \cdot t}$, unde A este o constantă care depinde de concentraţia la care se lucrează, K o constantă care înglobează efectul sensului de schimbare a concentraţiei speciei dozate, iar t, timpul după care se ating condiţiile de echilibru. Din antilogaritmarea acestei relaţii se poate determina în final valoarea şi semnul lui K, respectiv caracteriza inerţia de răspuns a electrodului. În schimb cel de-al doilea tip de reprezentări corespunde unei relaţii hiperbolice de tipul $E = t/(a + bt)$; panta $1/b$ a curbei $t/E = f(t)$ ar corespunde valorii E_∞ (pentru $t = \infty$) în timp ce a/b ar exprima $t_{1/2}$, respectiv timpul de obţinere a 50% din E. Dintr-o

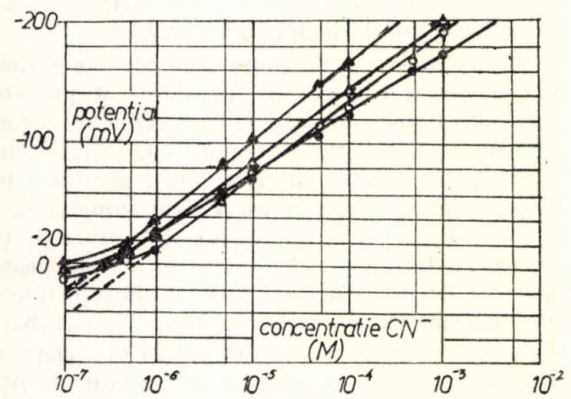


Fig. 1. Potenţialele electrozilor EIS — CN^- în funcţie de concentraţia de CN^-:
○ — Orion; ● — Radelkis; ▲ — I.C.P.G.A. — A; Δ — I.C.P.G.A. — B

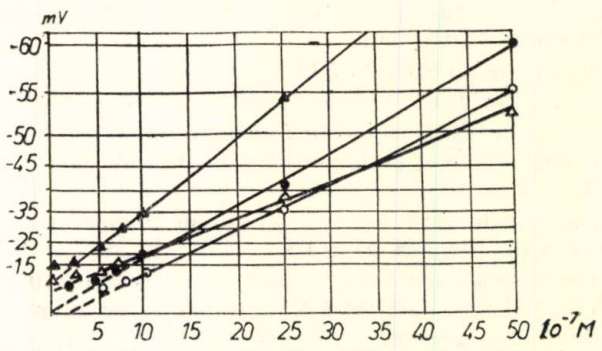


Fig. 2. Curbele antilog $E = f(C)$ pentru determinarea limitei de detecţie:
○ — Orion; ● — Radelkis; ▲ — I.C.P.G.A. — A; Δ — I.C.P.G.A. — B.

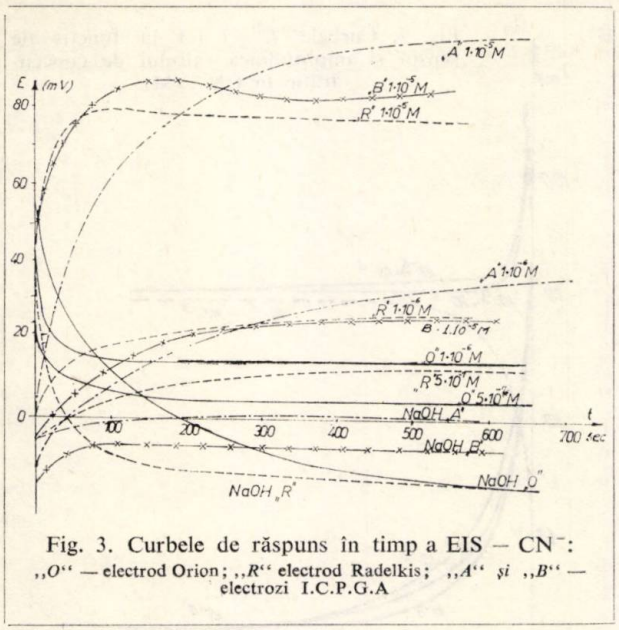


Fig. 3. Curbele de răspuns în timp a EIS — CN^-: „O" — electrod Orion; „R" electrod Radelkis; „A" și „B" — electrozi I.C.P.G.A

relație simplă $t_f = f(1-f) \cdot a/b$ se poate calcula similar timpul necesar obținerii unei fracții f din E_∞.

În tabelul 1 se prezintă astfel comparativ valorile potențialelor E_∞ calculate din ambele tipuri de reprezentări grafice.

Inițial s-au înregistrat variațiile în timp ale potențialelor la diferite concentrații de cianură (fig. 3), după care s-au obținut curbele $E = f(t)$ (fig. 4) și $t/E = f(t)$ (fig. 5). Cu foarte mici excepții valorile E deduse prin cele două tehnici de calcul menționate concordă în bună măsură, diferențele fiind în medie $< \pm 0{,}5$ mV.

Tabelul 1

VALORILE E_∞ DEDUSE DIN CURBELE ORION ȘI MÜLLER

Electrodul	Concentrația CN^- M/l	E (mV) Orion	E (mV) Müller	$t_{95\%}$, min. (Curbe Müller)
Membrană policristalină	5.10^{-7}	— 4,1	— 4,5	9,4
Membrană eterogenă	5.10^{-7}	— 11,9	— 18,5	79,0
Membrană policristalină	1.10^{-6}	— 13,3	— 12,7	3,6
Membrană eterogenă	1.10^{-6}	— 23,8	— 28,4	22,0
Membrană policristalină	5.10^{-6}	— 56,8	— 57,0	1,6
Membrană eterogenă	5.10^{-6}	— 57,1	— 57,2	2,7
Membrană policristalină	1.10^{-5}	— 74,2	— 74,7	1,5
Membrană eterogenă	1.10^{-5}	— 72,6	— 73,4	0,4
Membrană policristalină	5.10^{-5}	—114,7	—115,0	0,7
Membrană eterogenă	5.10^{-5}	—107,5	—107,3	0,1
Membrană policristalină	1.10^{-4}	—132,8	—132,1	0,2
Membrană eterogenă	1.10^{-4}	—120,7	—120,8	0,05

De remarcat însă că alura curbelor $E = f(t)$, respectiv pantele dreptelor reprezentate în figura 4 ($\Delta E/5$ min de exemplu) depind atît de concentrația la care se efectuează măsurătorile, cît și de natura membranei electrodului. Deși este dificil să se dea un răspuns complet în această direcție, pentru condiții constante de agitare, cauza principală care duce la diferențierea comportării electrozilor respectivi o constituie, probabil, solubilizarea diferită a AgI din membrane, în prezența unei concentrații scăzute de cianură. Pentru a se exprima cantitativ cele constatate în acest caz cît și în alte situații s-au avut în vedere următoarele posibilități: *a.* trasarea pantelor dreptelor rezultate pe diagramele Orion (fig. 4) în funcție de concentrație; *b.* trasarea funcției $t_{95\%} = f(\text{conc.})$ obținute ca în figura 5. Cele mai practice reprezentări sînt cele de tip *b* (fig. 6) care redau timpul necesar obținerii a 95% din valoarea finală E.

Pentru concentrații de cianură $\leqslant 5 \cdot 10^{-6}$M utilizînd aceste grafice și măsurînd potențialele la același

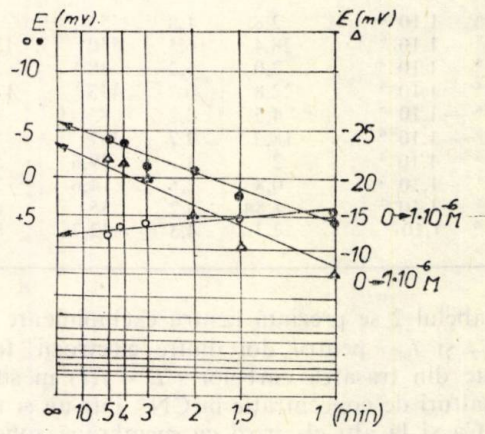


Fig. 4. Curbele Orion pentru studiul răspunsului în timp al electrozilor:
○ — Orion; ● — Radelkis; Δ — I.C.P.G.A. — B.

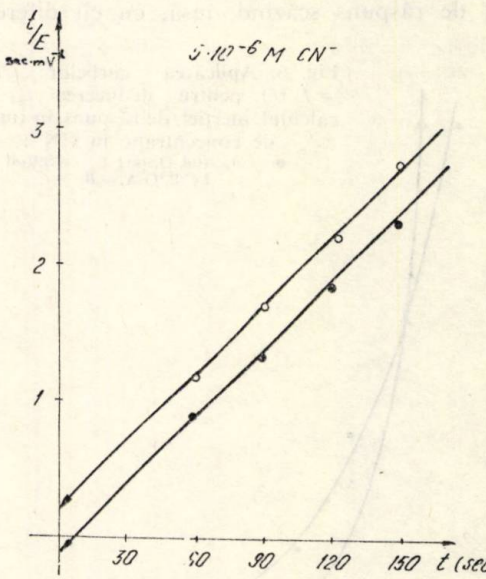


Fig. 5. Corelațiile $t/E = f(t)$ pentru determinarea E_∞ la EIS — CN^-:
○ — Orion; ● — Radelkis.

timp, atît pentru curbele de etalonare, cît şi pentru-probele necunoscute, precizia măsurătorilor potenţiometrice poate fi îmbunătăţită considerabil.

Un alt aspect urmărit la caracterizarea răspunsului în timp al electrozilor de cianură l-a reprezentat influenţa sensului şi al amplitudinii variaţiei concentraţiei de cianură. În figura 7 se prezintă astfel alura curbelor $E = f(t)$ pentru diferite situaţii de acest gen, în timp ce în figurile 8 şi 9 se redau curbele Orion şi, respectiv, Müller pentru aceste cazuri. În mod similar, reprezentări de tipul *a* şi *b* pot fi aplicate şi pentru caracterizarea vitezei de răspuns a electrozilor de cianură, la schimbări în concentraţia probei analizate.

Tabelul 2

VALORILE $t_{95\%}$ ŞI $t_{1/2}$ DEDUSE DIN CURBELE $t/E = f(t)$ PENTRU CALCULUL INERŢIEI ÎN RĂSPUNS

Modificarea de concentraţie	$t_{1/2} = a/b$ (sec.)		$t_{95\%} = 19 \cdot a/b$ (sec.)	
	membrană policristalină	membrană eterogenă	membrană policristalină	membrană eterogenă
$1.10^{-6} - 1.10^{-3}$	2,8	1,8	53	33
$1.10^{-3} - 1.10^{-6}$	28,4	6,5	540	124
$1.10^{-6} - 1.10^{-4}$	2,0	1,2	38	22,8
$1.10^{-4} - 1.10^{-6}$	22,8	6,7	435	127
$1.10^{-6} - 1.10^{-5}$	4,5	2,2	85	41,5
$1.10^{-5} - 1.10^{-6}$	18,2	2,7	347	52
$1.10^{-5} - 1.10^{-4}$	2	3	39,6	58
$1.10^{-4} - 1.10^{-5}$	0,8	2,5	14,6	70
$1.10^{-5} - 1.10^{-3}$	1,84	3,2	35	61,3
$1.10^{-3} - 1.10^{-5}$	2,3	4,3	42,7	82,5

În tabelul 2 se prezintă pentru exemplificare valorile $t_1/_2$ şi $t_{95\%}$ pentru doi dintre electrozii testaţi, obţinute din trasarea curbelor $t/E = f(t)$ în situaţia unor salturi de concentraţie în CN^- într-un sens sau altul. Ca şi la alţi electrozi cu membrană solidă, şi la senzorii de cianură inerţia de răspuns este mai mare în cazul cînd se trece de la o concentraţie mai mare la o concentraţie mai mică, decît în sens invers, timpul de răspuns scăzînd, însă, cu cît diferenţele

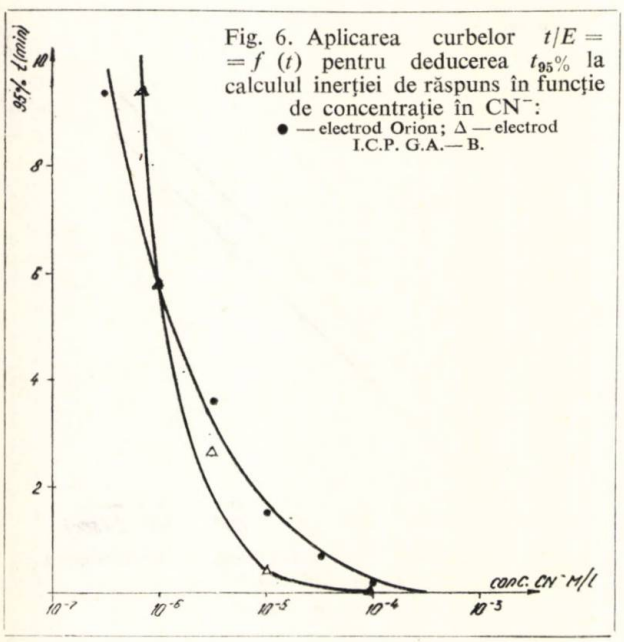


Fig. 6. Aplicarea curbelor $t/E = f(t)$ pentru deducerea $t_{95\%}$ la calculul inerţiei de răspuns în funcţie de concentraţie în CN^-:
● — electrod Orion; Δ — electrod I.C.P. G.A.— B.

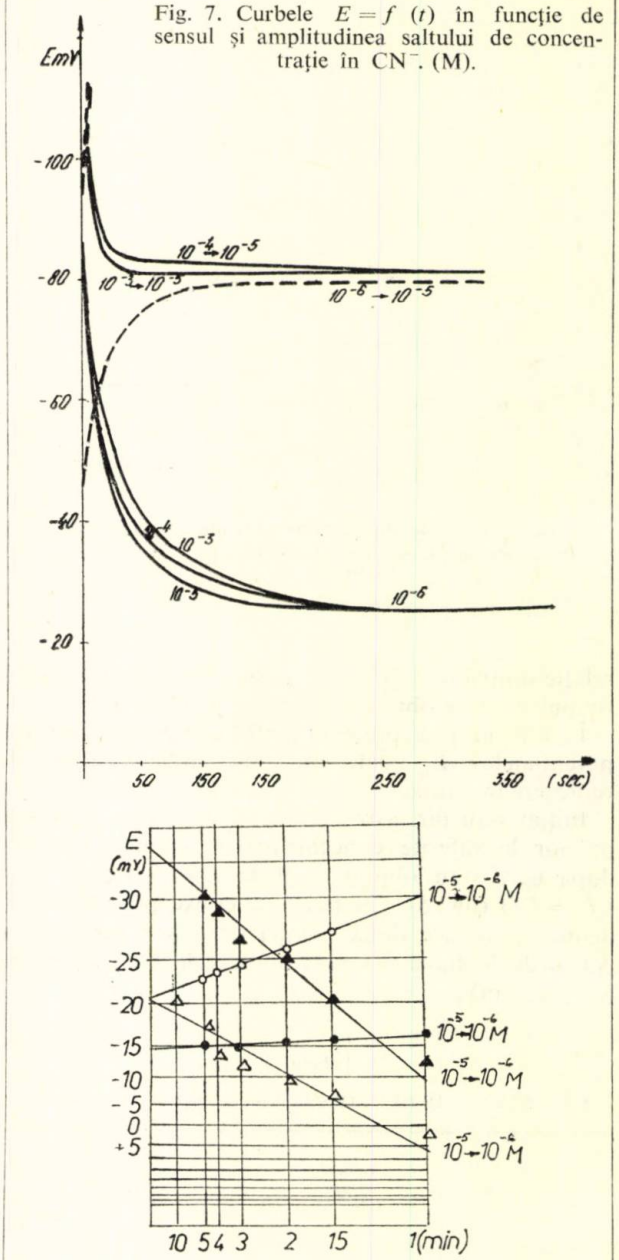


Fig. 7. Curbele $E = f(t)$ în funcţie de sensul şi amplitudinea saltului de concentraţie în CN^-. (M).

Fig. 8. Aplicarea curbelor Orion pentru studiul influenţei sensului şi amplitudinii de variaţie a concentraţiilor asupra timpului de răspuns:
● — Radelkis; ○ — Orion; ▲ — I.C.P.G.A — A; Δ — ICPGA — B.

dintre cele două concentraţii sînt mai mici. Într-o primă aproximaţie, pentru cazurile cînd se trece de la concentraţii mari (C_i) la concentraţii inferioare (C_f), timpul de răspuns (t) este dat de o relaţie de tipul:

$$\log t = f\left(\frac{1}{C_f} \log \frac{C_i}{C_f}\right) \qquad (4)$$

Trebuie subliniat, însă, faptul că pentru electrozii obţinuţi în laboratoarele I.C.P.G.A., trecerea de la concentraţii ridicate la concentraţii mici, datorită compoziţiei membranei, se face fără o creştere corespunzătoare a inerţiei de răspuns, aşa după cum se poate observa din figura 10.

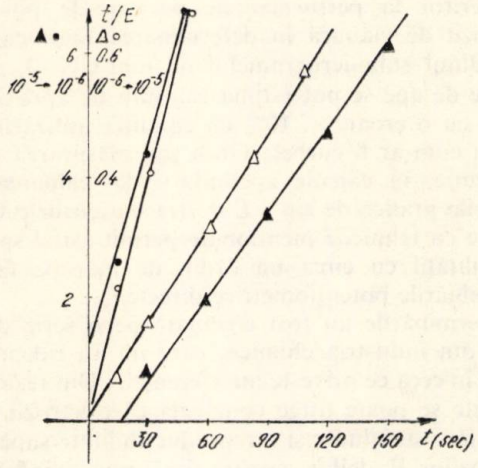


Fig. 9. Corelațiile $t/E = f(t)$ pentru determinarea timpului de răspuns la schimbări ale sensului de variație a concentrației:
o, ● — Orion; Δ, ▲ — Radelkis.

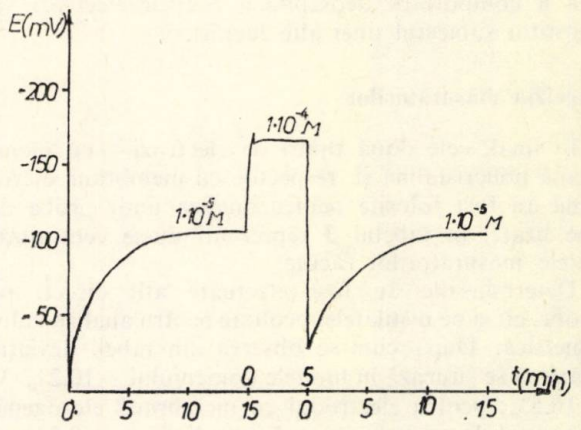


Fig. 10. Timpul de răspuns al electrodului I.C.P.G.A. (B) la variații bruște de concentrație în CN^-.

Tabelul 3

REZULTATE OBȚINUTE CU E.I.S. — CN^- PE PROBE DE EFLUENT ȘI DISTILAT, COMPARATIV CU METODA COLORIMETRICĂ

Electrodul	Determinări pe distilat, %			Determinări pe efluent			Valoarea medie potențiometric/ distilat, %	Valoarea medie potențiometric directă, %	Colorimetrie, mg/l CN^-
	direct potențiometric, %	monoadaos, %	curbe Gran, %	direct potențiometric, %	monoadaos, %	curbe Gran, %			
Membrană eterogenă	−2,35	−6,25	−6,25	+4,70	—	−5,45	6,10/ − 4,7	6,37/ − 0,47	6,40
Membrană policristalină	+0,78	+1,56	−4,70	+7,80	+3,12	+4,70	6,35/ − 0,78	6,73/ + 5,15	
Membrană eterogenă	+8,35	+6,25	+2,08	0	−6,25	+2,08	5,1/ + 6,25	4,70/ − 2,08	4,80
Membrană policristalină	+12,50	—	0	+6,25	0		5,1/ + 6,25	5,00/ − 4,15	
Membrană eterogenă	+7,50	−5,50	+2,78	0	7,5	0	3,66/ + 1,67	3,70/ + 2,78	3,60
Membrană policristalină	−5,60	+7,5	−5,55	+11,1	−5,6	+5,5	3,48/ − 3,34	3,73/ + 3,62	
Membrană eterogenă	−8	−1,85	−1,85	−3,7	−10,2	−3,7	5,33/ − 1,29	5,07/ − 6,1	5,40
Membrană policristalină	−10,2	−10,2	0	+3,7	+1,85	−5,9	5,02/ − 7,05	5,40/0	
Membrană eterogenă	+0,6	−4,65	−4,65	−6,75	−4,65	−4,65	4,58/ − 2,96	4,73/ + 0,21	4,72
Membrană policristalină	+3,8	+3,8	+8,10	−0,42	+0,6	+1,7	4,95/ + 4,65	4,75/ + 0,63	
Membrană eterogenă	−9,25	+4,85	+8,0	−8,1	+7,25	—	12,58/ + 1,45	12,70/ + 2,42	12,40
Membrană policristalină	−3,34	+8,0	−3,34	+3,23	+7,25	—	12,48/ + 0,64	12,70/ + 2,42	
Membrană eterogenă	+5,55	+3,34	−1,1	+11,1	−6,6	—	9,33/ + 2,5	9,20/ + 1,1	9,10
Membrană policristalină	−1,1	+7,0	−1,1	+11,1	+4,4	+5,5	9,55/ + 4,95	9,7/ + 6,6	

Această caracteristică este deosebit de folositoare în cadrul sistemelor automate de control al încărcării în ioni CN^- a unor ape uzate. O interpretare teoretică a comportării deosebite a acestor electrozi va constitui subiectul unei alte lucrări.

Precizia măsurătorilor

În final, cele două tipuri de electrozi — cu membrană policristalină şi, respectiv, cu membrană eterogenă au fost folosite pentru analiza unor probe de ape uzate, în tabelul 3 reprezentîndu-se centralizat datele măsurătorilor făcute.

Determinările au fost efectuate atît direct, pe probe, cît şi pe distilatele recoltate pentru analiza colorimetrică. După cum se observă din tabel, deviaţia maximă se situează în limitele domeniului $-10{,}2\% \cdots +16{,}5\%$; pentru electrodul cu membrană eterogenă, domeniul de erori se situează între limitele $+0{,}2\% \cdots$ şi $-6{,}1\%$, în timp ce la electrozii cu membrană policristalină, aceste limite sînt cuprinse în intervalul $0 \cdots +6{,}6\%$. Analizele potenţiometrice directe pe probele efluentului se caracterizează prin erori cuprinse la ambele tipuri de electrozi în intervalul $0 \cdots \pm 11{,}1\%$ cu o deviaţie medie de $\pm$ 5%. Valori mai precise se obţin la analizele potenţiometrice directe pe distilat la care erorile sînt pentru ambele tipuri de electrozi $\leqslant 5\%$.

Concluzii

Utilizarea electrozilor ion-selectivi la determinarea unui conţinut de ordinul submicrogramelor de CN^-/l poate permite atingerea unor sensibilităţi de ordinul 10^{-7}M CN^-, cu condiţia determinării valorilor E_∞. Comparativ, trasările grafice de tipul $t/E = f(t)$ oferă rezultate mai precise faţă de curbele Orion, valorile experimentale înscriindu-se mai bine pe acest tip de grafice.

Prin acelaşi tip de curbe este posibil, totodată, a se exprima în termeni cantitativi inerţia de răspuns a electrozilor de cianuri, din valoarea $t_{95\%} = 19 \cdot a/b$.

Referitor la performanţele pe care le pot oferi electrozii de cianură în determinarea unor cantităţi de ordinul submicrogramelor de ioni CN^-/l, pentru analize de ape se pot estima cantităţi de aproximativ 3μ g/l cu o eroare $\leqslant 10\%$ cu condiţia utilizării unor tehnici cum ar fi curbele Gran sau măsurarea pantei cu diluţie, în calcule apelîndu-se la valoarea E_∞. Trasările grafice de tip $t/E = f(t)$ sau curbele Orion, cuplate cu tehnicile menţionate permit astfel sporirea sensibilităţii cu circa un ordin de mărime faţă de determinările potenţiometrice directe.

Determinările au fost efectuate pe o serie de ape uzate din industria chimică, care nu au ridicat probleme în ceea ce priveşte interferenţele. Din rezultatele obţinute se poate trage concluzia că electrozii Orion prezintă o stabilitate şi o reproductibilitate superioară electrozilor Radelkis, aceştia din urmă avînd însă o inerţie de răspuns mai mică. În ceea ce priveşte electrozii realizaţi în laboratoarele I.C.P.G.A., aceştia prezintă o sensibilitate similară cu a electrozilor Radelkis şi Orion avînd însă o inerţie de răspuns mai mică la trecerile de la concentraţii ridicate la concentraţii mici. Aceştia sînt recomandaţi pentru sistemele automate de supraveghere a încărcării în ioni CN^- a unor ape uzate.

Bibliografie

1. Blaedel, V. J., Dinwiddie D. E., Anal. Chem. **46**, 1974, p. 873.
2. Fleet, B., Storp H., Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1575.
3. Frant, S. M., Environmental Science & Technology, 1974, p. 225,
4. Müller, R. M., Anal. Chem. **41**, 1969, p. 113A
5. Riseman, J. M., American Laboratory, Dec. 1972.
6. * * * Orion Research Incorporated Newsletter. Specific Ion Electrode Technology, Jan—Feb. 1971.
7. * * * Orion Research Incorporated Newsletter. Specific Ion Electrode Technology, Nov.—Dec. 1970.
8. * * * Orion Research Incorporated — Newsletter. Specific Ion Electrode Technology, Jul.—Aug. 1970.
9. * * * Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 13-th Edition 1971. American Public. Health Association, N.Y.
10. Varduca, A., Vîrtosu, D., Mărculescu. V. Characteristics of Transient Phenomena to Ion Selective Electrodes used for the Determination of Cyanides in Water at Micromolar Concentration, 25ht IUPAC Congres, Israel, July 1975.

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A SULFATULUI DE ALUMINIU SOLID

BREVET R.S.R. NR. 59659

În procedeul de fabricare a sulfatului de aluminiu solid, se porneşte de la o soluţie de sulfat de aluminiu cu un conţinut de 14—18% Al_2O_3, care, la temperatura de 90 la 110°C, se aduce în contact, în contracurent, cu un jet de aer, într-un turn de granulare. Rezultă granule de sulfat de aluminiu cu dimensiuni cuprinse între 1 şi 3 mm. Avantajele procedeului constau în faptul că: se elimină operaţia de răcire în bloc a sulfatului de aluminiu, operaţiile de spargere, concasare, măcinare, sortare; se evită utilizarea tăvilor de cupru pentru solidificare; funcţionarea turnului de granulare este sigură şi uşoară, putînd fi automatizată.

Dosar nr. 69842 — Int. Cl.: C 01 F 7/74
Data înregistrării: 21.02.1972 — Cl.: 12 m, 7/74
Data publicării: 30.11.1975

Autor: Ing. Gheorghe Vlad
Titular: Combinatul chimic-Tîrnăveni

IONEL C. POPESCU
AUGUSTA LUJERDEAN

Determinarea Cl^- în amestec cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ folosind electrodul-membrană Ag^+-selectiv

D.C. 543.257.1: 546.32'131

A method for determining KCl mixed with $K_4[Fe(CN)_6]$ based on the potentiometric titration of KCl with $AgNO_3$ using as indicator electrode the Ag^+ -selective membrane electrode after previous separation of $K_4[Fe(CN)_6]$ by precipitation with $Zn(NO_3)_2$ is described. The minimum quantity of KCl which can be determined by means of the method suggested is about 0,5%.

Un procedeu industrial pentru sinteza $K_4[Fe(CN)_6]$ utilizează reacția dintre KCN și $FeCl_2$. Drept urmare ferocianura de potasiu rezultată este impurificată cu KCl. Pentru controlul procesului de separare a celor doi componenți din amestecul de reacție, și pentru stabilirea gradului de puritate a produsului final se impune determinarea clorurii de potasiu în prezența ferocianurii de potasiu.

În lucrarea de față este expusă o metodă de determinare a KCl în amestec cu $K_4[Fe(CN)_6]$ adecvată unui conținut de KCl cuprins între 0,5 și 10% (amestec solid). În esență metoda constă în titrarea potențiometrică a KCl cu $AgNO_3$, folosind ca electrod indicator electrodul-membrană Ag^+-selectiv [1], după o prealabilă îndepărtare a $K_4[Fe(CN)_6]$ prin precipitare cu $Zn(NO_3)_2$ sub formă de $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$.

Partea experimentală

Reactivii utilizați au fost de puritate p.a., indigeni. Soluțiile necesare au fost preparate prin cîntărire, cu excepția soluției de $AgNO_3$ care a fost obținută dintr-o fiolă „Titrofix" (produs românesc). La prepararea soluției de $Zn(NO_3)_2$, pentru împiedecarea hidrolizei, soluția a fost acidulată cu HNO_3 la $pH \simeq 1$.

Aparatură. Potențialul electrodului-membrană Ag^+-selectiv s-a evaluat măsurîndu-se f.e.m. a celului electrochimice:

E.S.C.	KCl soluție saturată	Punte KNO_3 10^{-1} M, agar-agar	Soluție test	electrod-membrană Ag^+-selectiv

folosind un milivoltmetru electronic (RADIOMETER TTT 1C).

Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei în soluții agitate magnetic (agitator magnetic I.O.R.).

Modul de lucru. Metoda propusă a fost verificată pe două amestecuri sintetice de $K_4[Fe(CN)_6]$ și KCl avînd un conținut în KCl de 0,5% (amestecul A), respectiv 1% (amestecul B). Pentru aceasta s-a procedat în felul următor: 100 g din amestecul de analizat au fost dizolvate într-un balon cotat de 1 l. O cotă parte din soluția obținută a fost tratată la cald, sub agitare magnetică, cu o soluție saturată de $Zn(NO_3)_2$ ($pH \leqslant 1$), în vederea precipitării cantitative a ferocianurii. Precipitarea $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ s-a efectuat la pH de circa 5; pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat NaOH 5 M. Filtratul obținut după filtrarea și spălarea precipitatului este adus la balon cotat. Din acest filtrat se iau cote părți și se titrează cu $AgNO_3$ 0,1 N.

Rezultate

Procedînd în modul descris s-au analizat ambele amestecuri sintetice. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 1 și 2. Pentru verificarea reproductibilității procedeului de îndepărtare a ferocianurii s-au executat pentru fiecare amestec de analizat cîte două probe paralele.

Cantitatea de KCl din amestecul de analizat (coloana 7 din tabelele 1—2) s-a calculat folosind relația:

$$m_{KCl} = \frac{V_3 \times v_i \times C_{AgNO_3} \times M_{KCl}}{V_1 \times V_2}$$

unde:

V_1 reprezintă volumul cotei părți din soluția de amestec luată în lucru (coloana 2 din tabelele 1 și 2);
V_2 — volum cotă parte titrare (coloana 5 din tabelele 1 și 2);
V_3 — volum final filtrat (coloana 4 din tabelele 1 și 2);
v_i — volum de echivalență calculat din datele titrării folosind metoda Hahn-Weiler [2] (coloana 6 din tabelele 1 și 2);
C_{AgNO_3} — concentrația soluției de $AgNO_3$;
M_{KCl} — masa moleculară a KCl.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII KCl ÎN AMESTECUL A

Nr. crt.	Volum cotă parte soluție amestec, ml	Volum soluție saturată $Zn(NO_3)_2$, ml	Volum final filtrat, ml	Volum cotă parte titrare, ml	Volum soluție $AgNO_3$ 10^{-1}M, ml	KCl găsit, g		KCl luat, g	Regăsire, %	Coeficient de variație**, %
						x_i	$\bar{x}_i \pm S_{\bar{x}}^*$			
1	100	50	250	25 25 25	0,829 0,889 0,820	0,618 0,662 0,611	$0,630 \pm 9,2 \times 10^{-3}$	0,500	126	1,46
2	100	50	250	25 25 25	0,872 0,873 0,870	0,650 0,650 0,648	$0,649 \pm 0,7 \times 10^{-3}$		129	0,1

* Abaterea-standard a mediei $S_{\bar{x}}$ este definită de relația: $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$ unde x_i este rezultatul unei determinări individuale, $\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{n}$, iar n este numărul determinărilor.

** Coeficientul de variație este definit astfel: $100\ S_{\bar{x}}/\bar{X}$.

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII KCl ÎN AMESTECUL B

Nr. crt.	Volum cotă parte soluție amestec, ml	Volumul soluției saturate de $Zn(NO_3)_2$, ml	Volum final filtrat, ml	Volum cotă parte titrare, ml	Volumul soluției $AgNO_3$ 10^{-1} M, ml	KCl găsit, g		KCl luat, g	Regăsire, %	Coeficient de variație, %
						x_i	$\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$			
1	100	40	300	25 25 25 25	1,050 1,052 1,055 1,049	0,939 0,911 0,944 0,938	$0,940 \pm 1,3 \times 10^{-3}$	1,002	92,1	0,1
2	100	40	250	25 25 25 25	1,248 1,251 1,258 1,256	0,930 0,932 0,937 0,936	$0,934 \pm 2,7 \times 10^{-3}$		91,6	0,3

Discuții și concluzii

Din examinarea rezultatelor determinărilor efectuate se poate observa că metoda propusă este suficient de exactă (coloanele 10 din tabelele 1 și 2) și precisă (coloanele 11 din tabelele 1 și 2).

În ceea ce privește concentrația minimă de KCl în amestec cu $K_4[Fe(CN)_6]$ care mai poate fi determinată în mod corespunzător prin metoda propusă se poate arăta că aceasta este în jur de 0,5%. Astfel, se știe că titrarea potențiometrică a KCl cu $AgNO_3$ folosind ca electrod indicator electrodul-membrană Ag^+-selectiv decurge în condiții optime atunci cînd concentrația de Cl^- este mai mare de 10^{-3}M [3]. Apoi, dată fiind solubilitatea $K_4[Fe(CN)_6]$ la temperatura camerei se poate observa imediat că din amestecuri mai sărace de 0,5% în KCl nu se vor obține soluții de KCl mai concentrate de 10^{-3}M (luînd în considerație și diluarea impusă de separarea ferocianurii).

În concluzie se poate afirma că metoda propusă și examinată în prezenta lucrare poate fi utilizată cu rezultate bune în determinarea KCl în amestec cu $K_4[Fe(CN)_6]$.

Bibliografie

1. Litean u, C, Popescu, I. C. și Ciovîrnache, V. Talanta, **19**, 1972, p. 985.
2. Hahn, F. L. și Weiler, G. Z. Analyt. Chem., **69**, 1926, p. 417.
3. Katz, D. A. și Mukherji, A. K, Microchem. J. **13**, 1968, p. 604.

CORNELIA BEJAN
ILEANA NICULESCU
RODICA CĂTUNEANU

Determinarea urmelor de Na^+ și K^+ din solvenții organici de înaltă puritate

II. Metoda adaosului-standard modificată*

D.C. 546.32/.33:543.42,062

There have been detected traces of Na^+ and K^+ ions in the solvents of electronic use and techniques mixable with water: methanol, ethanol, acetone, izopropilic alcohol, using the flame spectrophotometry and namely the method of the changed standard addition.
By using this changed method of standard addition which was checked on solutions of known concentrations in $Na^+(K^+)$, there could be detected quantities of $Na^+(K^+)$ from the very pure solutions up to 0,01 ppm (10^{-8} g/l) which represents a good sensitiveness.

Determinarea urmelor de ioni Na^+ și K^+ se face obișnuit prin spectrofotometria de flacără și anume utilizînd metoda adaosului standard [1], descrisă de Chow [2], Welcher [3] și Bernard [4].

Aplicarea acestei metode în cazul dozării ionilor alcalini din solvenții organici de uz electronic întîmpină totuși dificultăți.

În primul rînd găsirea unui solvent extrem de pur pentru prepararea soluției standard este extrem de dificilă. Chiar și solvenții de uz spectral sau cromatografic datorită distilării și stocării lor în vase de sticlă, au un oarecare conținut de Na^+ și K^+ care uneori depășește pe cel al solventului de analizat, ceea ce îi face inutilizabili.

În al doilea rînd, obținerea soluției-standard din acest solvent și o sare de Na respectiv K de înaltă puritate este de asemenea o problemă dificilă, dat fiind solubilitatea extrem de redusă a sărurilor anorganice în solvenții organici. Mai mult, aceste soluții standard trebuie să fie folosite într-un domeniu de concentrație cît mai larg; ca atare ele trebuie să fie suficient de concentrate, (de circa 10 ori mai concentrate decît în solventul de dozat).

Deci se cere prepararea unei soluții-standard conținînd cîteva p.p.m. de Na^+ respectiv K^+ în solventul de înaltă puritate găsit, ceea ce este de multe ori imposibil.

În al treilea rînd, din arderea solvenților organici în condițiile obișnuite ale flamfotometriei, rezultă flăcări luminoase, deoarece conțin particule de cărbune incandescent care produc un spectru continuu. În același timp flacăra nu mai este stabilă prezentînd mari fluctuații de înălțime și intensitate, ceea ce adaugă o nouă sursă de erori la erorile obișnuite ale metodei, care devine în acest fel, nereproductibilă.

Dat fiind aceste trei mari inconveniente, metoda adaosului standard în forma dată de autorii ei [2, 3, 4] nu s-a putut aplica decît solvenților tehnici, folosind solvenții de uz electronic corespunzători, drept solvenți de înaltă puritate necesari obținerii soluției-standard. (În prealabil s-a determinat flamfotometric conținutul în Na^+, respectiv K^+ din acești solvenți de uz electronic, care s-a considerat fondul flăcării, scăzîndu-se la fiecare probă din diviziunile citite la galvanometru, diviziunile fondului flăcării).

Pentru a face metoda general aplicabilă și pentru a înlătura inconvenientele mai sus menționate, cercetările au fost orientate către folosirea unui nou tip de soluție-standard și anume o soluție-standard apoasă conținînd Na^+ și respectiv K^+ în concentrații cunoscute și de circa 10 ori mai mare decît în solventul de analizat.

Soluțiile apoase-standard de Na^+, respectiv K^+ se pot obține foarte ușor și exact.

În plus adăugarea lor la solventul organic produce o diluare a acestuia astfel încît flăcările obținute nu mai conțin particule de cărbune. Chiar și literatura de specialitate [5, 6] recomandă în cazul analizării solvenților organici care ard cu flacără galbenă și mult fum (etanol, metanol, acetona etc.) să se efectueze determinarea flamfotometrică sau spectrografică cu soluții apoase ale acestor solvenți (de concentrație 25—75%), care dau flăcări incolore și mult mai stabile.

În același timp, prezența solventului organic mărește intensitatea radiației emise de atomii de Na respectiv K excitați de flacără de circa 2—20 ori, după cum menționează literatura de specialitate [7, 8, 9].

Cercetările efectuate în acest sens, au arătat că flăcările cele mai stabile și mai lipsite de particule de cărbune, se obțin pentru soluții apoase de solvenți organici miscibili cu apa (alcooli, cetone) într-o concentrație de 50%.

Exactitatea acestei metode a fost verificată pe soluții apoase de concentrații cunoscute, cînd s-au obținut prin extrapolarea dreptei dependenței intensității emisiei de concentrația amestecului de soluție standard, soluție apoasă și solvent, concentrația soluției apoase luată spre verificare. În figura 1 este prezentat graficul obținut la o astfel de verificare pentru o soluție apoasă de concentrație 1 p.p.m. în Na^+ și respectiv K^+ cînd prin extrapolarea dreptei obținute pentru concentrații crescînde de soluție-standard adăugate pînă la o concentrație finală de

* Nota I a apărut în Revista de chimie **26**, nr. 4, 1975, p. 335.

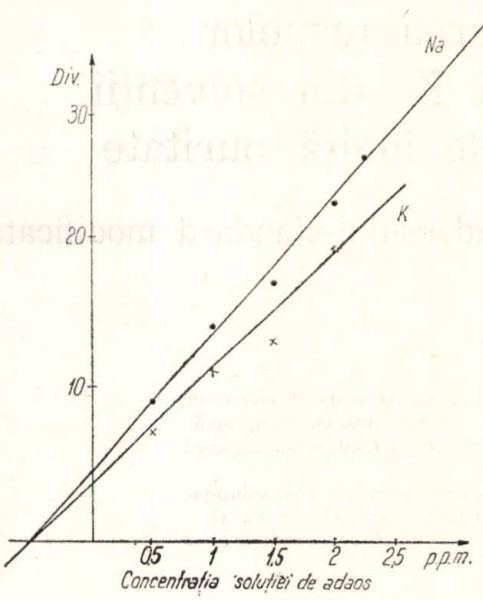


Fig. 1

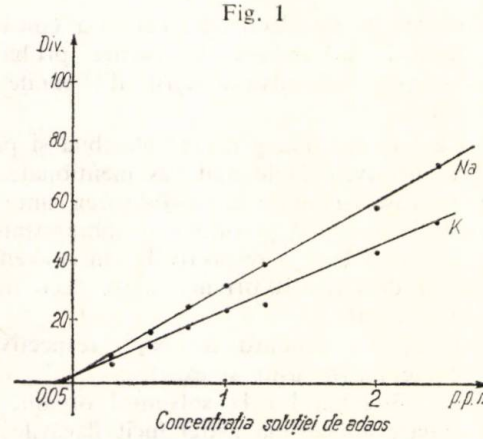


Fig. 2.

50% s-a obținut o concentrație de Na^+ și K^+ de 0,50 p.p.m., lucru explicabil, datorită diluării la dublu a soluției analizate care a redus concentrația la jumătate.

Deci rezultatele obținute prin extrapolare în cazul diluării la dublu a soluției de analizat cu soluția standard și solvent trebuie înmulțite cu doi pentru a obține concentrația reală căutată.

În cele ce urmează se va prezenta modul de lucru general folosit și rezultatele obținute în cazul determinării Na^+ și K^+ din solvenții miscibili cu apa folosind metoda adaosului standard modificată.

Partea experimentală

S-a preparat o soluție-standard apoasă de NaCl respectiv KCl de concentrație 5 p.p.m. în Na^+ și respectiv K^+ din apă bidistilată și NaCl respectiv KCl de puritate spectrală (Merck).

Apei bidistilate folosite, i s-a determinat în prealabil conținutul de Na^+ și respectiv K^+ (fondul flăcării) care s-a scăzut din diviziunile obținute la galvanometru în cazul flamfotometrării probelor.

Din această soluție-standard s-au adăugat cantități crescînde (0,5—5 ml) la același volum (5 ml), de solvent analizat și apă bidistilată pînă la o concentrație 50% solvent.

Probele obținute s-au supus flamfotometrării într-un flamfotometru Zeiss cu filtre (filtru de Na pentru $\lambda = 5890$ nm și filtru de K pentru $\lambda = 7665$ nm) utilizînd flacăra de metan la o presiune de 0,5 atm. și de aer la presiunea de 0,2 atm.

Pentru fiecare solvent s-au efectuat 8 probe utilizînd proporțiile de solvent, soluție-standard și apă bidistilată corespunzătoare celor date în tabelul 1.

Tabelul 1

Solvent, ml	Soluție standard, 5 p.p.m. Na (K), ml	Apă bidistilată, ml	Concentrație Na (K) din probă, p.p.m.
5	0	5	X(ordonata la origine)
5	0,5	4,5	0,25
5	1,0	4,0	0,50
5	1,5	3,5	0,75
5	2,0	3,0	1,00
5	2,5	2,5	1,25
5	3,0	2,0	1,50
5	4,0	1,0	2,00
5	5,0	0	2,50

În figurile 2—6 sînt prezentate graficele obținute la dozarea sodiului (K) din alcool metilic tehnic (fig. 2), din alcool metilic de uz electronic (fig. 3), din etanol tehnic (fig. 4) din acetonă de uz electronic și tehnic (fig. 5), din alcool izopropilic tehnic (A) și din alcool izopropilic de uz electronic (B) (fig. 6).

În tabelele 2 și 3 sînt trecute concentrațiile Na^+ și K^+ din solvenții analizați. Valorile trecute în tabele reprezintă media aritmetică $\bar{X}$ a cinci determinări ($N = 5$). În toate cazurile se ia probabilitatea $P = 90\%$ pentru care variabila student $t = 2{,}13$. Conținutul scăzut de Na^+ și K^+ sub limitele impuse de standardele internaționale, arată că solvenții de uz electronic obținuți la noi în țară corespund întrutotul putînd fi folosiți fără riscuri la degresarea suporturilor pentru circuitele electronice.

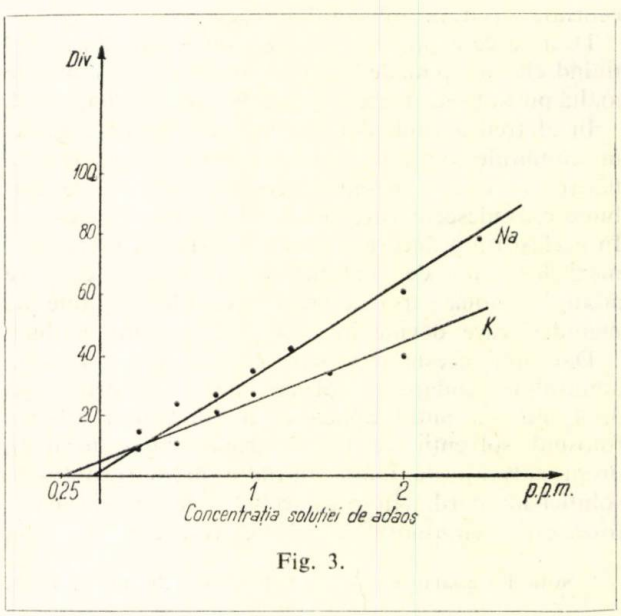


Fig. 3.

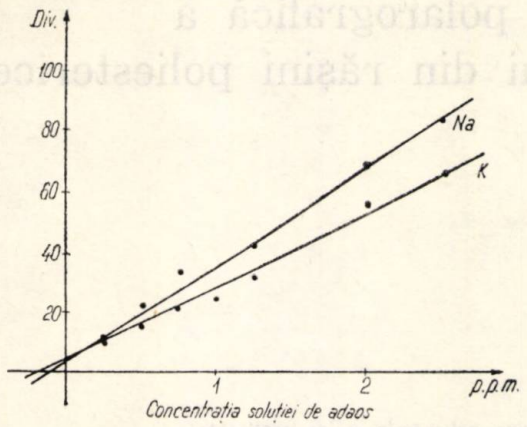


Fig. 4.

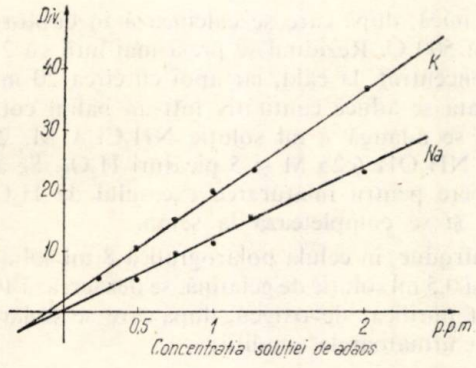


Fig. 5.

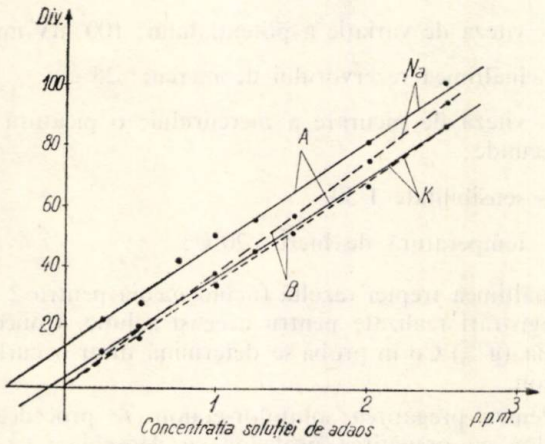


Fig. 6.

Tabelul 2

CONȚINUT DE Na^+ DIN SOLVENȚII ANALIZAȚI

Solvent	Concentrație Na^+ p.p.m.	Calculul erorilor			
		S	S_X	R	Eroare relativă, %
Metanol u.e.	0,06	0,0035	0,013	0,06±0,003	3
Etanol tehnic	0,2	0,036	0,014	0,20±0,04	5
Acetonă u.e.	0,0	—	—	—	—
Alcool izopropilic u.e.	0,0	—	—	—	—

Tabelul 3

CONȚINUT DE K^+ DIN SOLVENȚII ANALIZAȚI

Solvent	Concentrație K^+ p.p.m.	Calculul erorilor			
		S	S_X	R	Eroare relativă %
Metanol u.e.	0,1	0,05	0,007	0,1 + 0,01	10
Etanol tehnic,	0,36	0,034	0,014	0,36 ± 0,31	5
Acetonă u.e.	0,2	0,036	0,014	0,20 ± 0,04	5
Alcool izopropilic u.e.	0,0	—	—	—	

Concluzii

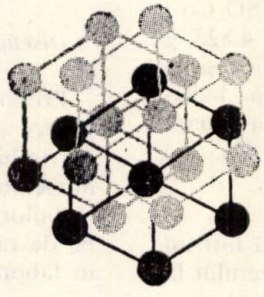
Metoda adaosului standard modificată este o metodă sensibilă, specifică și foarte rapidă, putînd fi aplicată fără dificultăți dozării alcalinelor din oricare solvent miscibil cu apa.

Această metodă prezintă avantajul folosirii unor soluții-standard apoase, deci ușor de obținut și manipulat. Flăcările obținute utilizînd aceste soluții apoase-standard adăugate la solventul organic de dozat pînă la concentrație 50% în solvent sînt stabile și neluminoase.

Cu flamfotometrul Zeiss cu două scale utilizat în aceste determinări s-au putut determina cantități de $Na^+(K^+)$ pînă la 0,01 p.p.m. (10^{-8} g/l) ceea ce reprezintă o sensibilitate bună.

Bibliografie

1. Bejan, C., Cătuneanu, R. și Niculescu, I., Rev. Chim., 26, nr. 4. 1975, p. 335.
2. Chow, I. J. și Thompson, T. G., Anal. Chim. 27, 1955, p. 18.
3. Welcher, F. J., Standard Methods of Chemical Analysis, Van Nost rand Co., Inc. Princeton New Jersey 1961.
4. Barnard, A. J., și Chayen, R., Modern Methods of Chemical Analysis. Mc. Graw-Hill. Publ. Comp. London 1965.
5. Baiulescu, G. E. și Născuțiu, T., Metode fizice de analiză a urmelor. Ed. tehnică, București, 1974, p. 58.
6. Bruce, E. B., Anal. Chem. 35, nr. 3. 1963, p. 372.
7. Pungor, E., Flamphotometry — Theory. Ed. Akad. Kiadó 1967.
8. Dean, J. A., Soc. Testing Materials. Spec. Tech. Publ. 238, 1958, p. 43
9. Dean, J. A., Flamphotomery. Mc. Graw-Hill, New-York, 1960.



ANETA RADOVICI
ROMEO RADOVICI
MARIA VULTUR

Dozarea polarografică a cobaltului din rășini poliesterice

D.C. 543.253.062:546.73:678.674

A polarographic cobalt determination method from polyesteric resins applicable in the concentration field of 0.01—0.06% cobalt is presented.

Folosirea rășinilor poliesterice, ca atare sau armate cu fibre de sticlă, în numeroase domenii, cîștigă tot mai mult teren și comportă multe studii, după cum reiese și din publicațiile de specialitate [1—5, 10].

În tehnologia de obținere a rășinilor poliesterice se folosesc ca acceleratori de întărire, precum și pentru mărirea capacității de inițiere a peroxizilor și hidroperoxizilor, săruri de cobalt, ca linoleatul sau naftenatul de cobalt [7]. Cantitatea de cobalt și raportul peroxid de benzoil — naftenat de cobalt pot influența proprietățile produsului finit. Din cercetările efectuate de M o g h i l o v i c i și A r h i p o v rezultă că eficiența sistemului de inițiere și întărire depinde de concentrația naftenatului de cobalt [7].

Se impune deci determinarea cantitativă a cobaltului atît pentru cercetări, cît și pentru controlul procesului de obținere a rășinilor poliesterice.

Prezenta lucrare are drept scop elaborarea unei metode polarografice reproductibile, de determinare cantitativă a cobaltului din rășinile poliesterice.

Aparatură

S-a folosit un polarograf tip LP 7 cu celulă Novak și electrod picurător de mercur.

Soluții

— soluție de clorură de amoniu 1 M (53,09 g NH_4Cl se dizolvă în apă bidistilată și se aduce la semn în balon cotat de 1 l);

— soluție de hidroxid de amoniu 6,25 M (469 ml NH_4OH 35% se aduc la 500 ml cu apă bidistilată);

— soluție de gelatină 1% (1 g gelatină se dizolvă în apă bidistilată la 60°C și se aduce la semn în balon cotat de 100 ml);

— soluție de cobalt, se prepară folosind $SO_4Co \cdot 7H_2O$ cu concentrația 99,5%. Se cîntăresc 4,823 g sulfat de cobalt (cantitate ce conține 1 g Co) și se aduce la semn în balon cotat de 100 ml cu apă bidistilată. Din această soluție se vor prepara prin diluare soluții-etalon cu concentrații de 0,01—0,06% Co.

Mod de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică 50 g rășină într-un creuzet de porțelan, se arde conținutul creuzetului la flacără mică, după care se calcinează în cuptorul cu mufă la 500°C. Reziduul se preia mai întîi cu 2,5 ml HCl concentrat, la cald, iar apoi cu circa 20 ml apă bidistilată se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml; se adaugă 5 ml soluție NH_4Cl 1 M, 20 ml soluție NH_4OH 6,25 M și 5 picături H_2O_2. Se aduce la fierbere pentru înlăturarea excesului de H_2O_2, se răcește și se completează la semn.

Se introduc în celula polarografică 8 ml soluție de probă și 0,5 ml soluție de gelatină, se dezaerează 10 min cu azot purificat de oxigen, după care se polarografiază în următoarele condiții:

— interval de potențiale — 0,1 ÷ — 0,65 V;

— E 1/2 Co = — 0,430 V;

— viteza de variație a potențialului: 100 mV/min;

— înălțimea rezervorului de mercur: 25 cm;

— viteza de picurare a mercurului: o picătură la 3 secunde;

— sensibilitate 1/50;

— temperatură de lucru: 20°C;

Înălțimea treptei rezultă făcînd media pentru 2—3 înregistrări realizate pentru aceeași soluție. Concentrația (g %) Co în probă se determină dintr-o curbă-etalon.

Pentru pregătirea soluțiilor-etalon se procedează analog cu pregătirea probelor, cu deosebirea că se pleacă de la soluția sării de cobalt care se diluează corespunzător (în locul calcinării rășinii și reluării cu HCl).

Discuții

Proporționalitatea între înălțimea treptei polarografice și concentrația în Co a soluțiilor se respectă foarte bine în domeniul de concentrație 0,01—0,06%, domeniu care prezintă interes practic pentru analiza rășinilor. Exactitatea metodei a fost verificată pe probe de rășină cu conținut cunoscut de Co, preparate în laborator.

Tabelul 1

DETERMINAREA CANTITĂȚII DE Co ÎN RĂȘINI POLIESTERICE

Nr.	Conținut Co cunoscut, %	Conținut Co determinat, %
1	0,020	0,0183
2	0,035	0,0345
3	0,025	0,0250
4	0,030	0,0295

În funcție de cationii prezenți în rășină, provenind din sistemul catalitic, și de stabilizare, se va ține cont de eventualele interferențe. Zn^{2+} nu produce interferență în condițiile de polarografiere prezentate [8, 9]. Prezența cationilor de Fe, însă, afectează determinarea Co conducînd la valori mai scăzute, ca rezultat al coprecipitării pe precipitatul de hidroxid feric [8]. De asemenea, Cu și Cr produc interferențe ce pot fi înlăturate prin adăugare de perclorat de bariu.

În cazul rășinii poliesterice analizate aceasta nu conține nici unul din cationii care s-ar putea suprapune la E 1/2 al Co.

Metoda elaborată poate fi aplicată la determinări de serie, ca analiză curentă, cît și la cercetarea și stabilirea sistemelor de întărire a rășinilor poliesterice.

Bibliografie

1. Masek, P. R., Kunststoffe **44**, nr. 10 oct. 1954, p. 444.
2. Shtanko, N. G., Golda, N. M., Todorova, T. V. Otkrytiya Izobret, Prom. Obrazty, Tovarnie Znaki **49**, nr. 34, 1972, p. 81.
3. Bock, E., Kunststoffe **44**, nr. 12, dec. 1954, p. 581.
4. Vigor, J., Brevet Franța 2.141.564, 1971.
5. Kokei Tetsuo, Brevet Japonia 7356760, 1971.
6. Schreiber, Buchta O., Chemicky prümysl nr. 5, 1962, p. 274.
7. Moghilovici, M. M., Arhipov, M. E., Lakokrasociniie Materiali, i ih. Primenie 3, 1961, p. 3.
8. Milner, G. W. C., The Principles and Application of Polarography and other Electroanalytical Processes, Editia Longmans Green and Co. Londra, New-York, Toronto.
9. Radovici, A., Radovici, R., Ciornei, T., Mat. plastice, **11**, nr. 7, 1974, p. 360.
10. Wiedermann, G., Frenzel, H. Brevet R. D. Germană, 2.223.795/1973

* * *

recenzie

WHITCOMB M. RICHARD: Non-Lead Antiknock Agents for Motor Fuels. **Agenți antidetonanți fără plumb pentru carburanți de motor.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New-Jersey-Londra, 1975, 288 pag.

Această carte cuprinde brevetele din ultimii 20 de ani publicate în literatura de patente din SUA și tratează despre agenții antidetonanți. Indicînd orice informație care poate ajuta și eliminînd frazeologia juridică proprie redactării patentelor, cartea prezintă o informare tehnică avansată, completată la zi chiar cu informații din brevetele aflate încă în manuscris la data apariției cărții.

Agenții antidetonanți funcționează pe baza reacțiilor cu produsele intermediare de oxidare parțială rezultate din arderea hidrocarburilor (carburantului de motor), cărora le reduc capacitatea de a propaga mai departe oxidarea, aceasta fiind, de fapt, producătoarea de șoc. La compușii organometalici, cum este tetraetilul de Pb, se crede că speciile active antidetonante sînt produsele realizate prin descompunerea termică a acestui compus organometalic la un anumit stadiu al procesului de precombustie.

Cel mai cunoscut compus antidetonant, tetraetilul de Pb (TEL), a fost folosit de la începutul anilor 1920. Obișnuit, se adaugă 2,3—2,7 g plumb la un galon (3,78 l) de benzină realizînd o creștere de 6—10 unități a numărului octanic. În acest mod, motorul lucrează fără șoc la raportul de compresie mărit al motoarelor moderne și, concomitent, se îmbunătățește eficiența termică și factorul de putere al motorului.

Introducerea controlului catalitic la gazele de emisie ale automobilelor și efectele otrăvitoare ale compușilor de Pb au condus la necesitatea găsirii unor agenți antidetonanți fără Pb și, deși interesul public față de poluarea aerului este de dată mai recentă, cercetarea în acest domeniu s-a dezvoltat încă de la descoperirea TEL-ului conducînd la sute de compuși sintetizați, și apreciați pentru acțiunea lor antidetonantă. Numărul compușilor este mare, dar ei tind să devină universali bazîndu-se pe cîteva elemente cheie: azot, iod și unele elemente metalice sau nemetalice.

Odată cu dezvoltarea chimiei organometalice, o mulțime de compuși metalici de tranziție au dovedit proprietăți antidetonante, dar numai unul a fost comercializat (metilciclopentadienil-mangan-tricarbonil) și folosit fie ca atare, fie ca sinergist al TEL-ului. Carbonilul de Fe, ieftin și eficace, suferă de desavantajul că formează depozite mari de oxid de Fe pe arzătoare, ceea ce conduce la uzarea motorului și reduce mult viața bujiilor.

Cartea lui Whitcomb descrie prepararea și folosirea cîtorva sute de diverși agenți metalici și nemetalici antidetonanți fără Pb. Acțiunea antidetonantă este legată în mod evident de cîteva metale specifice și această carte este în așa fel concepută ca să evidențieze elementul metalic de principiu folosit în fiecare proces descris recunoscînd că multe din metodele de sintetizare pot fi larg aplicate la mai multe rețete de preparare.

După elementul caracteristic al compusului chimic antidetonant — metalic sau nemetalic — patentele descrise în această lucrare sînt grupate în 6 capitole avînd la bază: compuși manganici; compuși ai fierului; compuși cu nichel sau cu cobalt; compuși cu molibden, vanadiu sau titan; alte metale; aditivi nemetalici. Pentru fiecare compus, se dă compoziția chimică, prepararea, dozarea ca adaos la carburant, asociații de agenți, creșterea numărului octanic la fiecare aplicare, precum și alte avantaje tehnice de bună funcționare, de randament și de prelungire a vieții motorului rezultate din folosirea agenților antidetonanți respectivi. Numeroase exemple de rețete, cu explicarea reacțiilor chimice și a procesului de principiu în prepararea lor, ilustrează fiecare brevet.

Cartea se încheie cu un index alfabetic al firmelor care aplică brevetele descrise în cuprins, un index alfabetic al inventatorilor autori ai brevetelor indicate, precum și cu un index al numerelor patentelor descrise și pagina la care se află discutate.

Volumul prezentat este și un veritabil ghid pentru găsirea brevetelor în care sînt discutați antidetonanții fără plumb pentru carburanți de motor.

VIORICA ANTOHI

MAGDALENA MOMÎRLAN

Determinarea complexometrică a aluminiului din concentrate de titan

D.C. 669.71:543.244.6

A complexometric method of determining aluminium in the ores with large content of titanium, has been worked out.
It was necessary to separate quantitatively aluminium from titanium. This was obtained by precipitation of titanium with ammonium hydroxide reagent, in the presence of complexon.
Under these conditons, aluminium is not precipitated.
In this way a quantitative separation of aluminium from titanium was realised. After separation process of titanium was carried out, aluminium was complexometrically determined in filtrate.

În minereurile în care conținutul de bioxid de titan este ridicat (20—80% TiO_2), determinarea aluminiului prin analiză chimică comportă dificultăți.

Dozarea aluminiului prin metoda precipitării și reprecipitării cu benzoat de sodiu, nu duce la rezultate concordante, chiar cînd se efectuează mai multe reprecipitări.

În metodele descrise în literatura de specialitate, s-au studiat posibilitățile de analiză a compușilor de titan și de aluminiu și s-au instituit metode fizico-chimice de analiză [1, 2, 3, 4].

În acest articol se prezintă o metodă de separare a aluminiului de titan pe cale chimică, lucru care pînă în prezent nu a fost realizat. S-a creat o metodă de dozare complexometrică a aluminiului din concentrate de titan, folosind proprietatea aluminiului de a nu precipita cu hidroxid de amoniu în prezență de complexon. Titanul precipită cu hidroxid de amoniu în aceste condiții, fiind posibilă separarea lui de aluminiu. Mascarea aluminiului se face cu complexon III, cristale sau soluție, aceasta depinzînd de conținutul de titan. Urmează precipitarea cu hidroxid de amoniu la cald. Precipitatul de hidroxid de titan format se filtrează și în filtrat se dozează complexometric, aluminiul.

S-a verificat prin spectrografie că precipitatul de hidroxid de titan nu conține aluminiu. S-au analizat spectral precipitatele de hidroxid de titan cu conținut de 70% TiO_2 și s-au regăsit cantități de 10^{-2} — $5 \cdot 10^{-3}$% Al, ceea ce demonstrează că precipitatele de hidroxid de titan nu înglobează aluminiu.

Pe această cale s-a realizat separarea cantitativă a aluminiului de titan. După separarea de titan, aluminiul s-a determinat complexometric. S-au făcut determinări pe zguri titanifere cu conținut de 70—80% TiO_2.

Partea experimentală

S-au preparat soluții-etalon, care conțin o cantitate cunoscută de titan și aluminiu. Metoda s-a aplicat pe aceste soluții și s-au obținut rezultate concordante (tabelul 1), care au coincis cu cele obținute și prin spectrofotometrie de absorbție atomică. În tabelul 2, sînt redate rezultatele obținute prin cele două metode.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,5 g concentrat de titan într-un creuzet de platină și se efectuează dezagregarea prin topire cu pirosulfat de potasiu. Topirea se realizează în condiții optime într-un cuptor electric la 800°C sau pe bec, la suflător de aer. După răcire, topitura se scoate din creuzet în soluție de HCl 20%, pentru a nu hidroliza titanul. Soluția obținută se aduce la sec prin evaporare și se insolubilizează cu HCl, pentru determinarea SiO_2. Se filtrează la balon cotat. Filtrul se calcinează și se dozează SiO_2. Reziduul rămas se topește cu pirosulfat și se aduce în același balon cotat. Din balonul cotat se ia o parte alicotă (100 ml) într-un pahar Berzelius. Se adaugă 2 g complexon cristale. Cantitatea de complexon adăugată diferă după conținutul de titan din probă. La o concentrație între 50—90% TiO_2, se adaugă 2 g complexon. La un conținut mai scăzut în TiO_2, se poate adăuga chiar soluție de complexon. Se încălzește, se adaugă hidroxid de amoniu concentrat, pînă la opalescență, apoi în exces. Se încălzește în continuare pînă la fierbere, timp în care precipită titanul ca hidroxid de titan. Se filtrează după patru ore, sau a doua zi, prin hîrtie de filtru de porozitate medie, spălînd precipitatul de cîteva ori cu apă caldă.

În filtrat, se dozează aluminiul, complexometric. Se stabilește *p*H-ul soluției 5,8, se adaugă 15 ml

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN APLICAREA METODEI PROPUSE, PE SOLUȚII-ETALON DE ALUMINIU ȘI TITAN

Conținutul Ti-Al, introdus în soluția-etalon, g	Conținutul Ti-Al, regăsit după aplicarea metodei propuse, g
0,0500 g Ti 0,0030 g Al	0,0500 g Ti 0,0033 g Al
0,0400 g Ti 0,0010 g Al	0,0400 g Ti 0,0012 g Al
0,0500 g Ti 0,0020 g Al	0,0500 g Ti 0,0019 g Al
0,0510 g Ti 0,0031 g Al	0,0512 g Ti 0,0034 g Al
0,0500 g Ti 0,0032 g Al	0,0500 g Ti 0,0034 g Al
0,0500 g Ti 0,0090 g Al	0,0500 g Ti 0,0093 g Al

Tabelul 2

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE ALUMINIU, PRIN METODA COMPLEXOMETRICĂ ȘI PRIN ABSORBȚIA ATOMICĂ

Zgură titaniferă, conținut TiO_2, %	Al determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, %	Al determinat prin aplicarea metodei propuse, %
70,80	2,90	2,88 2,88
70,06	3,00	2,90 2,86
77,00	2,50	2,69 3,01
74,90	2,88	2,82
	2,96	3,01
	2,89	2,76
	2,91	2,80
	3,02	3,00
	3,01	2,99
	3,08	3,09
	2,96	2,89

soluție-tampon, xilenolorange și $ZnSO_4$ soluție N/10 pînă la virarea culorii. Se decomplexează aluminiul cu 5 g fluorură de sodiu. După fierbere și răcire, se verifică *p*H-ul [5, 8]. Se adaugă din nou xilenolorange și soluție-tampon și se titrează cu $ZnSO_4$ soluție N/10.

Calcul:

$$Al_2O_3\% = \frac{V.F.0{,}005098.r}{m} \cdot 100$$

unde:

V este volumul, de $ZnSO_4$ soluție N/10 utilizat la titrare ml,;

F — factorul soluției de $ZnSO_4$ N/10 ;

0,005098 — cantitatea în grame de Al_2O_3 corespunzătoare la 1 ml soluție de sulfat de zinc N/10 ;

m — masa substanței luată în lucru, g ;

r — raportul dintre volumul inițial al soluției și volumul cotei părți luată în lucru

$$Al\% = \frac{V.F.0{,}002698.r}{m} \cdot 100$$

0,002698 — cantitatea în g de Al corespunzătoare la 1 ml soluție de sulfat de zinc N/10.

Reactivii necesari

Pirosulfat de potasiu
Acid clorhidric 20%
Hidroxid de amoniu concentrat ($\gamma = 0{,}910$)
Sulfat de zinc soluție N/10
Complexon III (EDTA — Na_2)
Xilenolorange, amestec indicator (1 g xilenolorange se amestecă prin mojarare cu 100 g azotat de potasiu).

Soluție-tampon de *p*H = 5,8: se amestecă 500 g acetat de amoniu cu 20 ml acid acetic, se dizolvă în apă și se aduce la volum de 1 000 ml. Se omogenizează și se corectează *p*H-ul cu un *p*H-metru la valoarea 5,8 prin adăugare de acid acetic.

Prelucrarea statistică a datelor experimentale [5, 6]

1. Determinarea erorii de analiză la aplicarea metodei propuse pe soluții etalon preparate:

Determinări conținut Al, g	$(\bar{x} - x_i)$
0,0033	— 0,00005
0,0034	— 0,00015
0,3032	+ 0'00005
0,0031	+ 0,00015
0,0033	— 0,00005
0,0030	+ 0,00025

$\bar{x} = 0{,}00325$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

$S = 0{,}000151$

Prin aplicarea testului t la determinările efectuate, se obține:

$$t = \frac{(\mu + \bar{x})\sqrt{n}}{S} = 2{,}23$$

$$t_{tabelat} = 2{,}57$$

Diferența dintre $t_{calculat}$ și $t_{tabelat}$ este neînsemnată și poate fi atribuită unei erori întîmplătoare.

2. Aplicarea testului Student la cele două metode verificate. Dozarea aluminiului prin spectrofotometrie de absorbție atomică (A) și prin metoda chimică propusă (B).

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{\frac{(n_A + n_B)(n_A S_A^2 + n_B S_B^2)}{n_A n_B (n_A + n_B - 2)}}}$$

în care:

$\bar{x}_A$, $\bar{x}_B$ reprezintă mediile aritmetice ale rezultatelor celor două metode, respectiv $\bar{x}_A = 2{,}9637$ și $\bar{x}_B = 2{,}9200$

S_A, S_B — estimările deviațiilor standard

n_A, n_B — numărul de determinări paralele realizate cu metodele A și B

v — $(n_A + n_B - 2)$

Dacă $n_A = n_B = n$, criteriul t devine:

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{\frac{S_A^2 + S_B^2}{n-1}}}$$

$S_A^2 = 0{,}034180$
$S_B^2 = 0{,}100142$
Deoarece $n_A = n_B = n = 8$,
$t_{\text{calculat}} = 0{,}5512$
$t_{\text{tabelat}} = 0{,}5530$

În practică, mult mai frecvent apare cazul cînd mai multe probe diferite sînt analizate, fiecare din ele prin cele două metode.

În acest caz se poate utiliza criteriul:

$$t = (\bar{x}_A - \bar{x}_B)\sqrt{\frac{n(n-1)}{(D_i - D^2)}}$$

unde D_i este diferența pozitivă sau negativă a determinărilor realizate cu proba i prin cele două metode și D este diferența medie.

Proba	Metoda A	Metoda B	Diferența D	$(D_i - D)$	$(D_i - D)^2$
1	x_{1A}	x_{1B}	$D_1 = x_{1A} - x_{1B}$	$D_1 - D$	$(D_1 - D)^2$
2	x_{2A}	x_{2B}	$D_2 = x_{2A} - x_{2B}$	$D_2 - D$	$(D_2 - D)^2$
n	x_{nA}	x_{nB}	$D_n = x_{nA} - x_{nB}$	$D_n - D$	$(D_n - D)^2$

Aplicînd acest criteriu la determinările efectuate rezultă:

$t_{\text{calculat}} = 2{,}01$
$t_{\text{tabelat}} = 2{,}37$

Rezultatele obținute sînt concordante și diferențele între cele două metode pot fi explicate prin erori întîmplătoare, nesemnificative.

Concluzii

S-a realizat o metodă de dozare complexometrică a aluminiului din minereuri cu conținut bogat de TiO_2. A fost necesară separarea cantitativă a aluminiului de titan. Aceasta s-a realizat prin precipitarea titanului cu hidroxid de amoniu în prezență de complexon.

În aceste condiții, aluminiul nu precipită. Pe această cale s-a realizat o separare cantitativă a aluminiului de titan după care, aluminiul se poate doza complexometric.

Bibliografie

1. Tatacv, A. O., Yarysheva, E.: Zav. Lab. 35 nr. 10, 1969, p. 1161.
2. Malevannyi, V. A., Ermakova, M. I., Lel'chuk L.: Zav. Lab., 35, nr. 4, 1969, p. 414.
3. Malevannyi, V. A., Ermakova, M. I., Lel'chuk L.: Khim. Volokna, **1**, nr. 1, 1969, p. 72.
4. Srinivasan N. V.: Indian J. Technol, **5**, nr. 12, 1967, p. 401.
5. Worthing, G. A. și Geffner, G., Prelucrarea datelor experimentale. București, Ed. tehnică, 1959.
6. Tiron, M., Teoria erorilor de măsurare și metoda celor mai mici pătrate. București, Ed. tehnică, 1972.

▲ ▲ ▲

recenzie

* * * Transuran 2. Gmelin Handbuch der anorganischer Chemie. Ergänzungswerke zur 8. Auflage. Band 21. Teil D_2. **Transuraniene 2. Tratat de chimie anorganică Gmelin.** Completare la a 8-a ediție. Volumul 21. Partea D2. Editura Springer, Berlin, 1975.

Acest volum — continuare a volumului 20, care cuprinde primele 5 capitole ale „Chimiei în soluție" și care tratează despre chimia elementelor transuraniene în soluții apoase — prezintă chimia elementelor transuraniene în solvenți organici și soluții de elemente transuraniene în topituri de săruri.

Materialul este împărțit în 3 capitole (6—8). În capitolul 6 este descrisă extragerea elementelor transuraniene din soluțiile apoase care le conțin, nu prin precipitare și coprecipitare ca în procedeele descrise în volumul 20, ci cu ajutorul unui solvent organic, care le absoarbe din soluția apoasă și le fixează sub formă de compuși organici insolubili în faza apoasă.

Pentru acest proces se folosesc agenți extractanți și diluanți. Sînt descrise proprietățile fizice și chimice ale acestor agenți, dozajul, mecanismul de extragere a elementelor, separarea lor, etc. Capitolul se încheie cu descrierea efectelor sinergetice și a celor antagoniste în cazul folosirii unor combinații de agenți.

În capitolul următor se expun pe larg reacțiile ce au loc între solvenții organici și compușii elementelor transuraniene prezenți în soluțiile acide diluate. Procesul de absorbție a actinidelor de către agenții organici se bazează, în principal, pe schimbul de cationi și are o mare importanță practică în producerea plutoniului pe scară largă, formînd o alternativă a procesului de extragere a acestui element cu ajutorul fosfatului de bismut.

Ultimul capitol se ocupă de soluții de elemente transuraniene în săruri topite, avînd drept scop extragerea metalurgică a actinidelor în stare metalică. Prepararea și purificarea electrolitică a plutoniului în stare topită reprezintă cea mai mare parte din cuprinsul acestui capitol. Se dau rețete de amestecuri de săruri (halogenuri) și sînt trasate diagramele de faze pentru diferite sisteme. Ca topituri sînt descrise fluorurile pentru extragerea Pu, Am, Cm, Cf; clorurile pentru extragerea Np, Pu, Am, Cm, Cf, Es; bromurile pentru extragerea Pu; azotații pentru extragerea Np, Pu, Am, Cm; hidroxizii pentru extragerea Np și, singura sare organică folosită în metalurgia transuranienelor, clorura de piridiniu topită pentru extragerea Np^{IV} și Pu^{IV}.

O bogată bibliografie încheie fiecare capitol.

VIORICA ANTOHI

Metode de optimizare. II *

1.3. *Interpolarea Lagrange*

O altă categorie de metode de găsire a optimului funcției scop $F(x)$ se bazează pe folosirea unei funcții de înlocuire, de regulă un polinom, care trece printr-un număr dat de puncte x_i numite puncte de sprijin. În aceste puncte valoarea polinomului coincide cu valoarea funcției scop $F(x)$, iar între ele se aseamănă ca formă cu aceasta. Forma funcției de înlocuire trebuie astfel aleasă încît valoarea ei extremă, situată în punctul $\tilde{x}^*$, să se poată calcula ușor — spre deosebire de $F(x)$ al cărui extrem nu este nici evident, nici ușor de calculat. După determinarea punctului $\tilde{x}^*$ se consideră $F(\tilde{x}^*)$ ca primă aproximare pentru $F(x^*)$ și se utilizează pentru reducerea intervalului în care se face explorarea. Urmează constituirea unei noi funcții de înlocuire căreia i se determină extremul și folosind aceeași aproximare a lui $F(\tilde{x}^*)$ prin noua valoare $F(x^*)$ se micșorează din nou intervalul de lucru. Explorarea continuă în același mod pînă cînd intervalul de lucru corespunde cerințelor formulate referitor la precizia de aflare a optimului problemei.

Interpolarea Lagrange face parte dintre metodele care utilizează principiul expus (a se vedea tabelul 1**) și folosește un polinom de gradul n, $P(x)$, care trece prin $n+1$ puncte de sprijin ale funcției $F(x)$.

De obicei se face o interpolare pătratică: se utilizează un polinom de gradul 2, care trece prin 3 puncte de sprijin, așa cum se arată în figura 6, de forma [2]:

$$P(x) = p_0(x) \cdot F(x_0) + p_1(x) \cdot F(x_1) + p_2(x) \cdot F(x_2) \quad (25)$$

în care:

$$p_0(x) = \frac{(x - x_1)\,(x - x_2)}{(x_0 - x_1)\,(x_0 - x_2)} \quad (26\,a)$$

$$p_1(x) = \frac{(x - x_0)\,(x - x_2)}{(x_1 - x_0)\,(x_1 - x_2)} \quad (26\,b)$$

$$p_2(x) = \frac{(x - x_0)\,(x - x_1)}{(x_2 - x_0)\,(x_2 - x_1)} \quad (26\,c)$$

respectîndu-se astfel condiția ca în punctele de sprijin polinomul să aibă aceleași valori cu funcția scop. Înlocuind x pe rînd cu x_0, x_1 și x_2 în ecuațiile (26) se obține:

$$P(x_0) = F(x_0) \quad (27\,a)$$

$$P(x_1) = F(x_1) \quad (27\,b)$$

$$P(x_2) = F(x_2) \quad (27\,c)$$

Introducînd relațiile (26) în ecuația (25) se obține:

$$P(x) = \frac{(x - x_1)\,(x - x_2)}{(x_0 - x_1)\,(x_0 - x_2)} F(x_0) + \frac{(x - x_0)\,(x - x_2)}{(x_1 - x_0)\,(x_1 - x_2)} F(x_1) + \frac{(x - x_0)\,(x - x_1)}{(x_2 - x_0)\,(x_2 - x_1)} F(x_2) \quad (28)$$

sau desfăcînd parantezele de la numărător:

$$P(x) = \frac{F(x_0)}{(x_0 - x_1)\,(x_0 - x_2)} \cdot (x^2 - (x_1 + x_2) \cdot x + x_1 x_2) + \frac{F(x_1)}{(x_1 - x_0)\,(x_1 - x_2)} \cdot (x^2 - (x_0 + x_2) \cdot x + x_0 x_2) + \frac{F(x_2)}{(x_2 - x_0)\,(x_2 - x_1)} \cdot (x^2 - (x_0 + x_1) \cdot x + x_0 x_1) \quad (29)$$

Extremul acestui polinom de ordinul 2 se află în punctul în care se anulează derivata în raport cu x:

$$P'(x) = 0 \quad (30)$$

Derivînd în relația (29) se obține:

$$P'(x) = \frac{F(x_0)}{(x_0 - x_1)\,(x_0 - x_2)} \cdot (2x - x_1 - x_2) + \frac{F(x_1)}{(x_1 - x_0)\,(x_1 - x_2)} \cdot (2x - x_0 - x_2) + \frac{F(x_2)}{(x_2 - x_0)\,(x_2 - x_1)} \cdot (2x - x_0 - x_1) \quad (31)$$

Respectînd condiția (30) după aducerea la numitorul comun $(x_0 - x_1) \cdot (x_1 - x_2) \cdot (x_0 - x_2)$ rezultă că în punctul $x = \tilde{x}^*$ trebuie îndeplinită relația:

$$F(x_0) \cdot (2\tilde{x}^* - x_1 - x_2) \cdot (x_1 - x_2) - F(x_1)(2\tilde{x}^* - x_0 - x_2) \cdot (x_0 - x_2) + F(x_2)\,(2\tilde{x}^* - x_0 - x_1)\,(x_0 - x_1) = 0 \quad (32)$$

Se poate scoate $\tilde{x}^*$ în afara parantezelor și se obține:

$$2\tilde{x}^* \cdot (x_1 - x_2) \cdot F(x_0) - (x_1 + x_2) \cdot (x_1 - x_2) \cdot F(x_0) - 2\tilde{x}^* \cdot (x_0 - x_2) \cdot F(x_1) + (x_0 + x_2) \cdot (x_0 - x_2) \cdot F(x_1) + 2\tilde{x}^* \cdot (x_0 - x_1) \cdot F(x_2) - (x_0 + x_1)\,(x_0 - x_1) \cdot F(x_2) = 0 \quad (33)$$

de unde:

$$\tilde{x}^* = \frac{1}{2} \cdot \frac{(x_1^2 - x_2^2) \cdot F(x_0) - (x_0^2 - x_2^2) \cdot F(x_1) + (x_0^2 - x_1^2) \cdot F(x_2)}{(x_1 - x_2) \cdot F(x_0) - (x_0 - x_2) \cdot F(x_1) + (x_0 - x_1) \cdot F(x_2)} \quad (34)$$

* Nota I a apărut în Revista de chimie 27, nr, 5, 1976.

** Tabelul 1 a fost prezentat în articolul Metode de optimizare publicat în Revista de chimie, 27, nr. 5, 1976, p. 449.

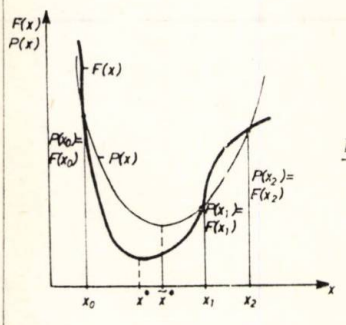


Fig. 6. Interpolarea Lagrange cu polinom de înlocuire gradul 2.

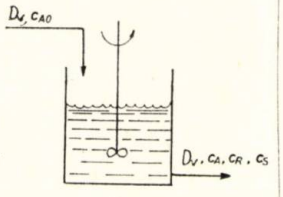


Fig. 7. Schema reactorului pentru exemplul (3).

Se poate vedea uşor că extremul este un minim sau un maxim după cum raportul:

$$\frac{(x_1-x_2)\cdot F(x_0)+(x_2-x_0)\cdot F(x_1)+(x_0-x_1)\cdot F(x_2)}{(x_0-x_1)\cdot(x_1-x_2)\cdot(x_0-x_2)} \begin{cases} <0 \Rightarrow \text{maxim} \\ >0 \Rightarrow \text{minim} \end{cases} \quad (35)$$

deoarece numitorul este întotdeauna negativ.

Punctul $\tilde{x}^*$ pentru care $P(x)$ ia valoarea extremă se poate situa în unul din cele două domenii $[x_0, x_1]$ sau $[x_1, x_2]$. În continuare se calculează valoarea funcţiei scop în acest punct $F(\tilde{x}^*)$ şi se alege domeniul de lucru pentru continuarea explorării cu ajutorul tabelului 3. Menţinerea punctului $\tilde{x}^*$ ca punct de sprijin este avantajoasă deoarece valoarea funcţiei scop este deja calculată în acest punct.

În cazul prezentat în figura 6 se reţine pentru continuarea explorării domeniul $[x_0, x_1]$ în care noile puncte de sprijin sînt:

$x_{0\,\text{nou}} = x_0$, $x_{1\,\text{nou}} = \tilde{x}^*$ şi $x_{2\,\text{nou}} = x_1$.

Exemplu de calcul (3)

Într-un reactor cu amestecare perfectă (fig. 7) se desfăşoară reacţiile consecutive fără variaţie de volum:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \quad (36)$$

avînd constantele de viteză $k_1[s^{-1}]$ şi $k_2[s^{-1}]$. Beneficiile pe mol de produs sînt β_1[lei/mol R] şi β_2[lei/mol S]. Se urmăreşte maximizarea beneficiului total F [lei/s] prin alegerea corespunzătoare a temperaturii de reacţie între limitele [300−380K], fiind considerate constante: debitul de alimentare, D_v[m³/s], concentraţia lui A în alimentare c_{A0} [moli A/m³] şi timpul de staţionare, $\bar{t}$[s].

Funcţia scop va avea deci forma:

$$F(T) = \beta_1 \cdot D_v \cdot c_R + \beta_2 \cdot D_v \cdot c_S \quad (37)$$

Din bilanţurile de materiale se obţin relaţiile pentru cele două concentraţii:

– bilanţul de materiale pentru A:

$$D_v \cdot c_{AO} = D_v \cdot c_A + D_v \cdot \bar{t}(-v_{RA}) \quad (38)$$

Deoarece:

$$v_{RA} = k_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \cdot c_A \quad (39)$$

rezultă:

$$c_A = \frac{1}{1+\bar{t}\cdot k_1 \exp(-E_1/RT)} \cdot c_{AO} \quad (40)$$

– bilanţul de materiale pentru R:

$$D_v \cdot c_{RO} = D_v \cdot c_R + D_v \cdot \bar{t} \cdot (-v_{RR}) \quad (41)$$

Deoarece:

$$-v_{RR} = -k_1 \exp(-E_1/RT)\cdot c_A + k_2 \cdot \exp(-E_2/RT)\cdot c_R \quad (42)$$

rezultă, pentru $c_{RO} = 0$ (lipsa produsului R în alimentare):

$$c_R = \frac{\bar{t}\cdot k_1 \cdot (\exp - E_1/RT)}{[1+\bar{t}\cdot k_1\cdot\exp(-E_1/RT)]\cdot[1+k_2\cdot\bar{t}\cdot\exp(-E_2/RT)]} \cdot c_{AO} \quad (43)$$

– bilanţul de materiale pentru S:

$$D_v \cdot c_{S0} = D_v \cdot c_S + D_v \cdot \bar{t}(-v_{RS}) \quad (44)$$

Deoarece:

$$v_{RS} = -k_2 \exp(-E_2/RT)\cdot c_R \quad (45)$$

rezultă, pentru $c_{S0} = 0$ (lipsa produsului S în alimentare):

$$c_S = \frac{\bar{t}\cdot k_1 \cdot \exp(-E_1/RT)\cdot \bar{t}\cdot k_2 \cdot \exp(-E_2/RT)}{[1+\bar{t}\cdot k_1\cdot\exp(-E_1/RT)]\cdot[1+k_2\cdot\bar{t}\cdot\exp(-E/RT)]} \cdot c_{AO} \quad (46)$$

Funcţia scop are deci forma:

$$F(T) = D_v \cdot \beta_1 \cdot \frac{\bar{t}\cdot k_1 \cdot \exp.(-E_1/RT)}{[1+\bar{t}\cdot k_1\cdot\exp(-E_1/RT)]\cdot[1+\bar{t}\cdot k_2\cdot\exp(-E_2/RT)]} \cdot c_{AO} + D_v \cdot \beta_2 \cdot \frac{\bar{t}^2\cdot k_1\cdot k_2\cdot\exp(-E_1/RT)\cdot\exp(-E_2/RT)}{[1+\bar{t}\cdot k_1\cdot\exp(-E_1/RT)]\cdot[1+\bar{t}\cdot k_2\cdot\exp(-E_2/RT)]} \cdot c_{AO} \quad (47)$$

Folosind, pentru simplificare, notaţiile:

$$a = \bar{t}\cdot k_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \quad (48\,a)$$

$$b = \bar{t}\cdot k_2 \cdot \exp(-E_2/RT) \quad (48\,b)$$

ecuaţia (47) devine:

$$F(T) = D_v \cdot \beta_1 \cdot \frac{a}{(1+a)\cdot(1+b)} \cdot c_{AO} + D_v \cdot \beta_2 \cdot \frac{a\cdot b}{(1+a)(1+b)} \cdot c_{AO} \quad (49)$$

sau:

$$F(T) = D_v \cdot a \cdot \frac{\beta_1 + b\cdot\beta_2}{(1+a)\cdot(1+b)} \cdot c_{AO} \quad (50)$$

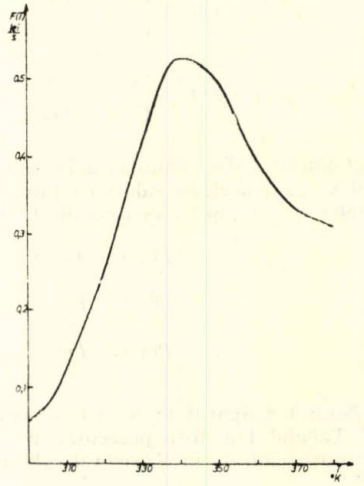


Fig. 8. Funcţia scop pentru exemplul (3).

Tabelul 3

ALEGEREA INTERVALULUI DE EXPLORARE LA INTERPOLAREA LAGRANGE

Probleme de:	Poziția extremului relativ	Relația între valorile funcției scop	Domeniul de continuare	Noile puncte de sprijin		
				x_0	x_1	x_2
Maxim	$\tilde{x}^* < x_1$	$F(\tilde{x})^* < F(x_1)$	$[\tilde{x}^* \; x_2]$	$\tilde{x}^*$	x_1	x_2
		$F(\tilde{x})^* > F(x_1)$	$[x_0, \; x_1]$	x_0	$\tilde{x}^*$	x_1
	$\tilde{x}^* > x_1$	$F(\tilde{x})^* < F(x_1)$	$[x_0, \; \tilde{x}]^*$	x_0	x_1	$\tilde{x}^*$
		$F(\tilde{x})^* > F(x_1)$	$[x_1, \; x_2]$	x_1	$\tilde{x}^*$	x_2
Minim	$\tilde{x}^* < x_1$	$F(\tilde{x})^* < F(x_1)$	$[x_0, \; x_1]$	x_0	$\tilde{x}^*$	x_1
		$F(\tilde{x})^* > F(x_1)$	$[\tilde{x}^* \; x_2]$	$\tilde{x}^*$	$\tilde{x}_1$	x_2
	$\tilde{x}^* > x_1$	$F(\tilde{x})^* < F(x_1)$	$[x_1, \; x_2]$	x_1	$\tilde{x}^*$	x_2
		$F(\tilde{x})^* > F(x_1)$	$[x_1, \; \tilde{x}]^*$	x_0	x_1	$\tilde{x}^*$

Tabelul 4

DESFĂȘURAREA CALCULELOR PENTRU EXEMPLUL (3)

Nr. crt.	Puncte de sprijin			Valorile funcției scop			Intervalul $(x_2 - x_0)$	Optimul $\tilde{x}^*$	$F(\tilde{x}^*)$
	x_0	x_1	x_2	$F(x_0) = P(x_0)$	$F(x_1) = P(x_1)$	$F(x_2) = P(x_2)$			
1	300	340	380	0,0481	0,5259	0,3095	80	347,53	0,5147
2	340	347,53	380	0,5259	0,5147	0,3095	40	337,63	0,5106
3	337,63	340	347,53	0,5106	0,5259	0,5147	9,90	342,83	0,5320
4	340	342,83	347,53	0,5259	0,5320	0,5147	7,53	342,81	0,5320
5	342,81	342,83	347,53	0,5320	0,5320	0,5147	4,72	342,72	0,5320
6	342,72	342,81	342,83	0,5320	0,5320	0,5320	0,11	342,73	0,5320

Valorile numerice care se iau în calcul sînt:

$c_{AO} = 10$ moli A/m^3 $\qquad E_2/R = 15\,000$K

$c_{RO} = c_{SO} = 0$ $\qquad \bar{\tau} = 10$ s

$k_1 = 5{,}4 \cdot 10^{10}$ s^{-1} $\qquad D_v = 0{,}1$ m^3/s

$k_2 = 4{,}6 \cdot 10^{17}$ s^{-1} $\qquad \beta_1 = 1$ leu/mol R

$E_1/R = 9000$ K $\qquad \beta_2 = 0{,}3$ lei/mol S

Precizia cerută în determinarea temperaturii optime (precizia aparaturii de măsură) este de 2 grade K.

Introducînd valorile numerice în relațiile (48) și (50) se obține:

$$a = 5{,}4 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-9\,000/T) \qquad (51\,a)$$

$$b = 4{,}6 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-15\,000/T) \qquad (51\,b)$$

$$F(T) = a \cdot \frac{1 + 0{,}3 \cdot b}{(1 + a) \cdot (1 + b)} \text{ (a se vedea fig. 8)} \qquad (52)$$

Pentru prima explorare se aleg următoarele puncte de sprijin:

$x_0 = 300$ K $\rightarrow F(300) = 0{,}0481$ lei/s

$x_1 = 340$ K $\rightarrow F(340) = 0{,}5259$ lei/s

$x_2 = 380$ K $\rightarrow F(380) = 0{,}3095$ lei/s

Introducînd aceste valori în relația (34):

$$\tilde{x}^* = \frac{1}{2} \frac{(340^2 - 380^2) \cdot 0{,}0481 - (300^2 - 380^2) \cdot}{(340 - 380) \cdot 0{,}0481 - (300 - 380) \cdot}$$

$$\frac{\cdot \; 0{,}5259 + (300^2 - 340)^2 \cdot 0{,}3095}{\cdot \; 0{,}5259 + (300 - 340) \cdot 0{,}3095}$$

se obține pentru primul optim valoarea (a se vedea fig. 9 a):

$\tilde{x}^* = 347{,}53$ K $\rightarrow F(347{,}63) = 0{,}5147$ lei/s

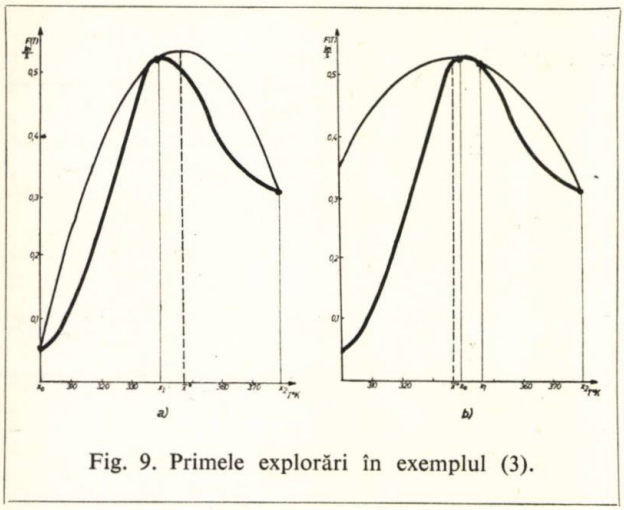


Fig. 9. Primele explorări în exemplul (3).

Utilizînd tabelul 3 se reţine pentru continuarea explorării domeniul [340, 380 K] cu noile puncte de sprijin:

$x_0 = 340$ K $\rightarrow F(340) = 0{,}5259$ lei/s

$x_1 = 347{,}53$ K $\rightarrow F(347{,}53) = 0{,}5147$ lei/s

$x_2 = 380$ K $\rightarrow F(380) = 0{,}3095$ lei/s

pentru care optimul local ia valoarea (a se vedea fig. 9 b):

$\tilde{x}^* = 337{,}63$ K $\quad F(337{,}63) = 0{,}5106$ lei/s

Mersul calculelor este redat sintetic în tabelul 4. După 6 explorări domeniul de lucru $(x_0 - x_2) < 2$ grade K, adică s-a atins precizia dorită. Optimul este în domeniul [342,73 $\pm$ $\pm$ 0,11] K.

Se observă că funcţia scop variază foarte puţin cu temperatura în apropierea optimului: se putea opri de fapt la explorarea după 3 paşi admiţînd domeniul [342,83 $\pm$ 9,9] K uşor de menţinut cu aparatura de măsură existentă.

Pentru a uşura urmărirea calculelor s-a dat în figurile 8 şi 9 reprezentarea grafică a funcţiei scop definită de relaţia (52). În cazurile întîlnite în practică, de obicei, forma funcţiei scop este cunoscută; totuşi calcularea exactă şi trasarea graficului iau prea mult timp. Prin calcul se poate afla optimul calculînd doar cîteva valori ale funcţiei scop, 9 puncte în exemplul de mai sus. Pentru efectuarea calculelor s-a folosit un calculator de mici dimensiuni (de buzunar) cu funcţia e^x

Metoda se poate aplica şi în alte cazuri, pentru reacţii chimice complexe, pentru separări fizice etc. Atunci cînd funcţia scop are o structură mult mai complicată avantajul folosirii unui polinom de gradul 2, eventual mai mare ca 2, devine evident.

Bibliografie

1. Kafarov, V., „Methodes cybernetiques dans la technologie chimique", Editions Mir, Moscou, 1974.
2. Hoffmann, U. şi Hofmann, H. „Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie, Weinheim, 1971

C. V. RADU

Institutul politehnic Bucureşti
Facultatea de inginerie chimică
Catedra organizare şi conducere industială

* * *

recenzie

* * * Topics in Flavonoid Chemistry and Biochemistry. Proceedings of the Fourth Hungarian Bioflavonoid Symposium. **Probleme actuale în chimia şi biochimia flavonelor.** Referatele prezentate la cel de al patrulea simpozion ungar de bioflavone. Keszthely, 20—22 septembrie 1973. Volum editat de L. Farkas, M. Gabor şi F. Kállay, Akadémiai Kiadò, Budapesta, 1975. (În limba engleză), 286 pag., format 17×25 cm.

De peste cincizeci de ani cercetătorii şi oamenii de ştiinţă din R.P. Ungară chimişti şi biochimişti se ocupă de chimia flavonelor, o clasă de compuşi naturali, care îşi găsesc aplicaţie în tehnică şi în medicină. Preocupările din acest domeniu s-au reflectat în cele patru congrese cu participare internaţională, ce au avut loc în R.P. Ungară, patronate de Academia Ungară de Ştiinţe şi Societatea de Chimie din R.P. Ungară.

În R.P. Ungară a luat fiinţă, încă de acum 11 ani, un comitet de lucru pentru cercetarea flavonelor cu scopul promovării activităţii de cercetare şi al coordonării lucrărilor chimiştilor, biochimiştilor, farmacologilor şi botaniştilor antrenaţi în acest domeniu.

Volumul de faţă prezintă textul lucrărilor prezentate la cel de al patrulea simpozion, care a avut loc în R.P.Ungară la Keszthely între 20—22 septembrie 1973, la care au participat şi unii specialişti reputaţi din străinătate.

Comunicările prezentate la acest simpozion (27), s-au axat pe cele mai recente cercetări din domeniul izolării şi al studiului flavonelor cum ar fi flavonele prenilate naturale, isoflavone, neoflavone, 2,5-dihidroflavone naturale, proantocianidine, flavonoli, noi flavone; sinteze de isoflavine, derivaţi de 1-tialflavon sulfone, 4-aminoflavani, derivaţi de flavan, diglucoside de quercetină; reacţiile flavonelor de la atomul de carbon 4, etc.; tehnici moderne de analiză a acestor compuşi, ca de exemplu spectroscopia RMN cu ^{13}C, noi date despre metabolismul acestor produşi naturali, acţiunea biologică şi efectul antioxidant.

Dintre comunicările prezentate ne-au reţinut atenţia: G. B. Marini — Bettòlo şi F. Delle Monache (Italia): „Flavone prenilate naturale". Autorii au studiat o serie de flavone prenilate din plante, cum ar fi chalconele, demonstrînd pe baza unor reacţii rolul acestora în plante şi biogeneza unor substanţe naturale cu interes biologic.

M. Nógradi, S. Antus, À Gottsegen şi L. Fárkas (R. P. Ungară) „Sinteza isoflavonelor prin rearanjarea oxidativă a chalconelor cu azotat de taliu (III)". Mergînd pe calea indicată de Taylor şi colaboratori, autorii au pus la punct o metodă de sinteză a isoflavonelor prin rearanjarea oxidativă a chalconelor cu azotat de taliu (III). Se prezintă o metodă de obţinere a unor compuşi ce se găsesc în natură.

K. Weinges (R. F. Germania): „Spectroscopia RMN ^{-13}C ca metodă expeditivă pentru elucidarea constituţiei flavonelor". Metoda, comparată cu spectroscopia cu rezonanţă de protoni, prezintă avantaje nete, putînd fi aplicată la determinarea structurii flavonelor naturale cu constituţie necunoscută. Din acest punct de vedere această metodă prezintă un instrument ideal pentru punerea în evidenţă a unor compuşi naturali.

E. Haslam (Anglia) „Chimia şi biochimia proantocianidelor din plante". Autorul a studiat rolul fiziologic şi biochimic al procianidinelor şi al derivaţilor în viaţa şi creşterea plantelor prin diverse mijloace de investigare fizico-chimică.

B. Vermes, L. Farkas şi M. Nógradi (R. P. Ungară) „Sinteza diglucosidelor de quercetină". Prin metode originale, autorii au sintetizat o serie de glucoside, cum ar fi quercetin —3,3'-diglucosid, quercetin 3,7-diglucosid, quercetin 3,4'-diglucosid şi quercetin 7,4'-diglucosid.

L. A. Griffiths (Anglia) „Rolul microflorei intestinale în metabolismul flavonelor". Autorul a studiat metabolismul unor flavone şi rolul microflorei intestinale pe animale de laborator, demonstrînd că în absenţa microflorei nu are loc deschiderea inelului B, iar determinarea acizilor fenolici în urina animalelor normale după ingestia orală de compuşi flavonici este de origină microflorală.

E. Sz. Gabor, (R. P. Ungară) „Unele observaţii în mecanismul efectelor antioxidante ale unor compuşi flavonici". Autorul a studiat efectul antioxidant al antocianinelor, mai puţin descrise în literatură. Acestea sînt inhibitorii naturali protejînd oxidarea unor compuşi din fructe, cum ar fi vitamina C.

Lucrarea se adresează deopotrivă chimiştilor organicieni, biochimiştilor, farmaciştilor, biologilor, botaniştilor, farmacologilor cît şi celor interesaţi în studiul substanţelor naturale.

Lucrarea se încheie cu un index de autori şi de subiecte.

C. COCIAŞU

cronică

Simpozionului tehnic cu tema „Utilizarea rațională a lubrifianților în producție"

În zilele de 27—29 aprilie 1976, la Galați, a avut loc cel de-al doilea simpozion tehnic cu tema „Utilizarea rațională a lubrifianților în producție". Organizat de Ministerul Industriei Chimice și Universitatea din Galați, această manifestare s-a bucurat de participarea a circa 300 de specialiști din întreprinderi, combinate și centrale industriale din toate ramurile economiei naționale, din ministere, din institute de învățămînt superior și din alte instituții centrale de specialitate.

La simpozion au fost prezentate 26 de referate în care au fost dezbătute probleme privind următoarele aspecte:

— importanța lubrifianților și a lubrifierii în funcționarea motoarelor, mașinilor și utilajelor din toate ramurile economiei naționale;

— rezultate obținute în cercetarea și fabricarea de noi lubrifianți românești de calitate superioară;

— progrese și perspective privind îmbunătățirea calității lubrifianților românești la nivelul produselor similare străine și al tehnicii înaintate;

— preocupările care există în ceea ce privește stabilirea calității materiilor prime, a aditivilor și a tehnologiilor de fabricare a fiecărui sortiment sau tip de noi lubrifianți;

— preocuparea specialiștilor de a verifica în laborator calitatea lubrifianților atît prin determinarea caracteristicilor fizico-chimice uzuale (viscozitate, indice de viscozitate, temperatura de congelare, stabilitatea la îmbătrînire accelerată etc.), cît și a comportării pe standuri de probă în laborator sau pe motoare, mașini și instalații din exploatarea industrială;

— rezultate obținute la funcționarea în exploatarea industrială a lubrifianților românești și gospodărirea rațională a acestora.

În referatele prezentate de cadrele didactice de la Universitatea din Galați, au fost redate criteriile de alegere și de determinare a consumului de lubrifiant, influența aditivilor asupra proprietăților de lubrifiere, cît și preocuparea care există de a se obține un ulei pentru ungere la temperaturi ridicate.

Cercetătorii de la ICPRP — Ploiești au prezentat în comunicările făcute rezultatele pe care le-au obținut în realizarea de noi uleiuri naftenice pentru tractoare, pentru turbine de mare putere, pentru transmisiile automate ale autovehiculelor, uleiuri hidraulice, uleiuri pentru prelucrarea metalelor etc. De asemenea, au prezentat corelațiile care există între caracteristicile fizico-chimice, mecanodinamice și structura unor tipuri de noi unsori consistente, în special a acelora pe bază de săpunuri de litiu și cu utilizări multiple. În referatul întitulat „Aditivii, constituenți principali pentru ameliorarea calităților de performanță ale lubrifianților„ au menționat progresele făcute pentru realizarea de aditivi românești, competitivi cu produse similare străine.

În comunicarea cercetătorilor de la ICPTT — București au fost prezentate rezultatele obținute prin folosirea de lubrifianți românești de calitate superioară în exploatarea materialului rulant. Prin utilizarea la locomotivele Diesel electrice a M 30 Super 2 în locul uleiului DS 30, s-a dublat perioada de schimb al uleiului (de la 33 000 la 70 000 km), ceea ce contribuie la o reducere a consumului de ulei cu aproximativ 25%.

Cercetătorii de la ICEMENERG — București au prezentat o metodă de determinare a compoziției gazelor dizolvate în uleiurile electroizolante pentru depistarea defectelor în stare encipientă în transformatoarele de putere și au arătat unele rezultate obținute prin utilizarea dielectricilor sintetici în transformatoarele de distilație. De asemenea au arătat posibilitățile de îmbunătățire a calității uleiurilor minerale folosite la transformatoare de mare putere, prin adăugarea de aditivi antioxidanți.

Specialiștii care urmăresc funcționarea mașinilor și utilajelor din secțiile de preparare, țesătorie și finisaj de la principalele întreprinderi de țesături și filatură au arătat diferite aspecte legate de lubrifierea acestora și rezultatele obținute cu noi lubrifianți de calitate superioară. Ținînd seamă de aspectele complexe pe care le prezintă utilizarea rațională a lubrifianților în producție, rezultate atît, din referatele prezentate, cît și din discuțiile purtate de către specialiști, participanții la simpozion au subliniat necesitatea îmbunătățirii continue a activității de cercetare, fabricare și utilizare a lubrifianților prin:

— extinderea folosirii lubrifianților românești de calitate superioară în locul celorlalți lubrifianți de fabricație indigenă sau procurați prin import, în scopul prelungirii vieții motoarelor, mașinilor și utilajelor și al reducerii consumurilor specifice de lubrifianți;

— respectarea ungerii motoarelor, mașinilor și utilajelor cu lubrifianții prevăzuți în cărțile tehnice sau în instrucțiunile de exploatare, corespunzător normelor tehnice de ungere și de consum;

— stabilirea documentației de ungere specifice fiecărui obiectiv, care să cuprindă în principal: schema detaliată de ungere; lubrifiantul utilizat la fiecare punct de ungere, cu indicarea corectă a denumirii, a cantității necesare, respectiv a consumului specific; periodicitatea ungerii sau perioada de schimb al lubrifiantului;

— realizarea unei colaborări permanente între specialiștii din sectoarele de cercetare, proiectare și constructoare de mașini, cu responsabili cu lubrifierea din unitățile economice, cu specialiștii din sectorul de cercetare din rafinăriile producătoare de lubrifianți, pentru a se stabili lubrifianții românești de calitatea cea mai bună pentru ungerea motoarelor, mașinilor și utilajelor din toate unitățile economice;

— redactarea catalogului produselor petroliere, astfel încît, la capitolele privind uleiuri minerale și unsori, să cuprindă în detaliu indicații legate de folosirea acestor produse, perioada de schimb etc.

Simpozionul a constituit un valoros schimb de experiență și de opinii între specialiștii din țara noastră privind fabricarea lubrifianților românești (uleiuri minerale și unsori consistente) și utilizarea acestora. Totodată, au fost scoase în evidență rezultatele deosebite obținute în rafinăriile românești de petrol în ceea ce privește fabricarea de uleiuri minerale și unsori consistente la cel mai înalt nivel calitativ, care asigură o funcționare îndelungată a motoarelor, mașinilor și utilajelor din toate ramurile industriale. A reieșit, de asemenea, faptul că lubrifianții românești sînt la un nivel calitativ ridicat, corespunzător lubrifianților similari din țările dezvoltate industrial.

N. IOANESI

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția industriei chimice în unele țări capitaliste

În R. F. Germania producția totală a industriei chimice a atins în anul 1975 74 miliarde mărci, ceea ce reprezintă o scădere de aproximativ 12% față de anul 1974. Aceste date publicate de Asociația industriei chimice din Frankfurt depășesc previziunile făcute în luna noiembrie 1974, cînd se estima că scăderea producției față de anul 1974 va fi de numai 10%. Aceasta a fost generată de scăderea cu 15% a vînzărilor, din care a exportului cu 25%. Pe primele 9 luni ale anului 1975 producția a scăzut cu 13,7%, față de aceeași perioadă a anului 1974, iar exportul cu 26%. Redresarea economică care a avut loc în ultimele luni ale anului 1975 și în primele săptămîni ale anului 1976 nu a putut asigura redresarea industriei chimice vest-germane. În anul 1975 beneficiile în industria chimică au scăzut în mod brusc, ca urmare a creșterii brutale a prețurilor materiilor prime și a scăderii cerințelor pe piața de desfacere a produselor finite. Pentru multe din întreprinderile chimice din R. F. Germania, volumul producției din anul 1975 a fost sub cel atins în 1972, mai ales în domeniul etilenei, al materialelor plastice, al fibrelor sintetice și al lacurilor și vopselelor.
Revenirea la o situație normală de producție depinde în mare măsură de redresarea exportului.

În Franța, în anul 1975, volumul producției industriei chimice a scăzut cu 20% față de anul 1974, iar gradul de utilizare a capacităților de producție a fost de aproximativ 60%. În anul 1976 se așteaptă o ușoară redresare a industriei chimice franceze, mai ales în sectorul medicamentelor, al antidăunătorilor și al materialelor plastice. În ceea ce privește industria de îngrășăminte, se apreciază că dezvoltarea acesteia va fi moderată.

În Spania producția industriei chimice s-a redus în anul 1975 cu 5,5%, în comparație cu anul 1974.

În Olanda, scăderea producției în industria chimică în anul 1975 a fost de 15%. Experții estimează că în anul 1976 creșterea volumului producției va fi de 10%, nivel ce nu atinge pe cel realizat în anul 1974.

În Belgia, scăderea volumului producției a atins în anul trecut 10%, ceea ce exprimat valoric reprezintă 216 miliarde franci belgieni. Exportul de produse chimice a scăzut cu 165 miliarde franci belgieni. În anul 1976 se întrevede o redresare a situației, în special la producția produselor chimice de bază și a materialelor plastice.

În Austria, industria chimică se găsește, de asemenea, într-o fază de stagnare, volumul producției scăzînd în anul 1975 cu 5,8%, față de anul 1974. Pentru anul 1976 experții estimează că volumul producției va fi cu numai 1,5% mai mare decît anul trecut.

În Italia, conform unor estimări, producția a scăzut anul trecut cu pînă la 25% în sectorul de materiale plastice, lacuri și vopsele, fibre sintetice etc.

În S.U.A., în anul 1975, volumul producției industriei chimice a crescut cu numai 6%, iar beneficiile au scăzut cu 17%, în comparație cu anul 1974. Pentru anul 1976 se întrevede o creștere a producției industriei chimice cu 17%, o creștere a beneficiilor cu 20% și o creștere a prețurilor cu 10—15%. Conform estimărilor făcute de compania Hoechst, în anul 1976 producția de acid sulfuric a S.U.A. va atinge 24 mil. t, față de 31 mil. t în 1975, iar cea de etilenă 11,8 mil.t, față de 9,2 mil. în 1975. Producția de propilenă a anului 1976 este apreciată a atinge 4,8 mil. t, față de 3,5 mil. t realizate în 1975. Producția de polietilenă de înaltă presiune se prevede a fi de 2,95 mil. t, față de 2,50 mil. t realizate în 1975, iar cea de polietilenă de joasă presiune se prevede a atinge 1,5 mil. t, față de 1,2 mil. t în 1975. Producția de poliamide se prevede a scădea în anul 1976 la 1,09 mil. t, față de 1,3 mil. t în 1975, iar cea de poliesteri se prevede a crește de la 1,47 mil. t în 1975, la 1,77 mil. t în 1976. Economiștii nord-americani apreciază că, în general, în anul 1976 economia americană se va redresa, primele semne fiind reactivarea industriei de automobile și a construcției de locuințe, precum și scăderea stocurilor. În general, se estimează că dezvoltarea producției industriei chimice în anul acesta se va face diferențiat pe subramuri. Astfel, în timp ce producția de materiale plastice se apreciază că va crește cu 30%, cea de fibre sintetice va crește cu numai 20%, iar cea de produse chimice de bază — cu numai 15%. Sectorul de produse chimice destinate agriculturii este prevăzut a crește cu 15—20%, ca urmare a creșterii exportului și a consumului propriu.
Cu toate că dintre toate prevederile privind dezvoltarea industriei chimice în țările capitaliste, cea cu privire la S.U.A. apare a fi cea mai optimistă, experții nord-americani condiționează realizarea indicatorilor economici prezentați de inexistența oricăruia dintre următorii factori negativi:

— apariția vreunei crize financiare ca cea petrecută în municipalitatea New-Yorkului care să ducă pe plan local la o reducere a cererilor consumatorilor;

— o nouă criză în Orientul Apropiat;

— o tendință anormală de creștere a prețului țițeiului de către țările OPEC;

— apariția unor presiuni inflaționiste;

— necesitatea alocării unor mari fonduri de investiții pentru protecția mediului înconjurător, ca, de exemplu, cazul fabricării clorurii de vinil, a unor pesticide etc.

Dezvoltarea în continuare a industriei chimice este frînată de următorii factori:

— creșterea rapidă a costului instalațiilor: o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 450 000 t/an etilenă, pentru care investiția era de 70—90 mil. dolari în urmă cu cîțiva ani, în prezent costă între 300 și 400 mil. dolari. Prețul unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, a crescut de la 25 la 70—100 mil. dolari, iar al unei instalații de electroliză cu o capacitate de producție de 100 t/zi clor a crescut de la 30—35 la 120 mil. dolari;

— asigurarea materiilor prime pe perioade îndelungate. Instabilitatea prețurilor a dus la situația ca încheierea unor contracte de lungă durată privind aprovizionarea cu materii prime să devină din ce în ce mai dificilă;

— problemele de combatere a poluării, ale căror costuri cresc pe măsura creșterii exigențelor.

tehnico-științifice

O nouă tehnologie de fabricare a îngrășămintelor lichide

Cercetătorii sovietici au pus la punct un nou procedeu de fabricare a îngrășămintelor complexe lichide.
Pe baza rezultatelor obținute într-o instalație experimentală, s-a proiectat o unitate industrială, a cărei caracteristică o constituie construcția specială a reactorului tubular. Ca materii prime se utilizează acidul polifosforic obținut pe cale umedă, cu conținut scăzut de P_2O_5 sub formă poli și amoniac gaz, produsul finit rezultat fiind de tipul 10—34—0 sau 11—37—0.
Acidul polifosforic este introdus tangențial în reactor împreună cu 20—40% din necesarul de amoniac, restul de amoniac fiind dozat de-a lungul axei centrale. Reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$

$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

$$H_4P_2O_7 + 2NH_3 = (NH_4)_2H_2P_2O_7$$

$$H_4P_2O_7 + 3NH_3 = (NH_4)_3HP_2O_7$$

Datorită căldurii mari de neutralizare, temperatura ajunge la 240—310°C, ceea ce duce la creșterea conținutului de polifosfați.
Pentru a se reduce coroziunea reactorului, acesta este răcit în exterior cu apă. Topitura formată este trecută în a doua treaptă de neutralizare, concomitent cu dizolvarea acesteia în soluția amoniacală rezultată în turnul de spălare a gazelor de amoniac care nu au reacționat în reactorul tubular. Aici temperatura este menținută, tot prin răcire exterioară, la 60—90°C, iar *p*H-ul ajunge la 6,5—7,0.
Dacă acidul inițial a conținut între 20 și 50% P_2O_5 sub formă poli, produsul finit are între 50 și 70% P_2O_5-poli. Stabilitatea produsului, respectiv hidroliza lui în timp, a fost urmărită pe o perioadă de patru luni. Prin analiza cromatografică s-a stabilit cantitatea inițială și finală de P_2O_5 orto-, piro- și, în unele cazuri, tri-poli- constatîndu-se că aceasta nu se schimbă, deci produsul este stabil.
De asemenea, s-au făcut teste de hidroliză în sol la *p*H cuprins între 4,5 și 7 și la o temperatură de 25 și 35°C.
Temperatura la care apar cristale în aceste produse este sub —20°C, în timp ce pentru îngrășămintele lichide de tipul 6—12—0 și 8—20—0, obținute din acid ortofosforic, aceasta este de —11°C și, respectiv, —15°C.
Datele obținute în instalația experimentală, care a produs 400 t, au servit la proiectarea unei fabrici mari.
Se prevede ca în acest cincinal să se realizeze o unitate de 60 000 t/an acid polifosforic.

Produse noi care înlocuiesc bifenilii policlorurați

Societățile Dow Chemical și McGraw — Edison au anunțat că au descoperit și au pus la punct fabricarea unui nou lichid cu proprietăți dielectrice, care să înlocuiască bifenilii policlorurați (PCBs), care sînt din în ce în mai indezirabili. Noul lichid, care are la bază clordifeniloxid alchilat, este de 36 de ori mai puțin toxic decît PCBs. De asemenea, se afirmă că este biodegradabil.

Pe baza studiilor și încercărilor efectuate timp de trei ani, noul lichid dielectric urmează să fie comercializat începînd din acest an.

Utilizarea bifenililor policlorurați a fost limitată în S.U.A. numai în cazul sistemelor electrice închise.

În Japonia, s-a folosit cu succes ca înlocuitor al bifenililor policlorurați polidimetilsiloxanul, care însă nu a fost acceptat de către General Electric, deoarece se afirma că în S.U.A. nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Unele date privind procedeul IMI de purificare a acidului fosforic

Pentru prima dată în 1960, Institutul de cercetări și dezvoltare (IMI) de la Haifa a făcut publică punerea la punct a unui procedeu de extracție cu solvenți a acidului fosforic, care modifică esențial bazele de fabricare a acestui acid. De atunci, au fost studiate diferite variante, în special, urmărindu-se stabilirea celui mai adecvat solvent. S-au avut în vedere solvenți parțiali miscibili cu apa, cum ar fi alcoolii, precum și eterii, cetonele, esterii și glicolesterii. Dintre acestea, pentru instalațiile industriale construite în Israel, Spania și Mexic, s-a ales diizopropileterul.
Pe linia îmbunătățirii procedeului aplicat, s-a studiat și s-a găsit că este mult mai avantajos, din toate punctele de vedere, să se utilizeze un amestec de solvenți, cele mai bune rezultate obținîndu-se cu un amestec din 15% *n*-butanol și 85% diizopropileter. Fazele principale ale procesului sînt: contactarea acidului fosforic de cale umedă cu solventul sau cu amestecul de solvenți la temperatură scăzută, separarea extractului organic de faza apoasă, urmată de extracția cu apă a acidului fosforic din extractul organic, cu obținerea unui acid diluat.
Calitatea produsului finit depinde, în principal, de modul și condițiile în care se realizează reextracția acidului fosforic apos din extractul organic.
În tabelul 1 se prezintă, comparativ, date privind calitatea acidului obținut prin cele două variante, iar în tabelul 2 — investițiile și utilitățile.

Tabelul 1

CALITATEA ACIDULUI FOSFORIC

Componenți	Acidul de cale umedă, %	Acidul purificat	
		cu diizopropileter	15% diizopropileter + 85% *n*-butanol
P_2O_5	53,2	51 %	47,5 %
SO_4	3,0	1,3 %	1,7 %
Fe	0,6	40 p.p.m.	80 p.p.m.
Al	1,1	20 p.p.m.	9 p.p.m.
Mg	0,5	4 p.p.m.	3 p.p.m.
Zn	0,2	30 p.p.m.	40 p.p.m.

Tabelul 2

INVESTIȚII ȘI UTILITĂȚI (100 t/zi P_2O_5 ca acid pur)

	Diizopropileter	15% diizopropileter + 85% *n*-butanol
Concentrația acidului dozat P_2O_5, %	54	50
Randament purificare, %	60	80
Valoarea investițiilor, dolari	$3,5 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$
Utilități pe t P_2O_5 din produsul finit:		
abur, t	0,65	0,7
energie, kWh	70	65
apă răcire, m^3	40	45
apă în proces, m^3	0,55	0,70

Studii pentru tratarea anaerobă a reziduurilor

Agenția tehnică pentru dezvoltare din Suedia subvenționează proiectul de cercetare privind optimizarea procedeului de tratare anaerobă a materialelor organice reziduale.
Problema va fi studiată de către Water and Air Pollution Research Laboratory și se pare că va fi abandonată metoda de macerare a noroaielor, datorită consumului de energie mult mai mic pe care îl prezintă procedeul anaerobic.
Se vor studia, în primul rînd, diferite tipuri de reactoare, la care se vor urmări eficacitatea și economicitatea și se va elabora un model matematic pentru controlul procesului.

Posibilități de utilizare a derivaților diciclopentadienei

Derivații diciclopentadienei sînt disponibili în cantități mari, deoarece ciclopentadiena este subprodusul principal ce rezultă la fabricarea izoprenului, atunci cînd acesta este extras din fracțiunea C_5 sau din gazele de la cracarea petrolului. Acest procedeu este utilizat în majoritatea fabricilor recent construite în Japonia și în țările din Europa Occidentală cu excepția metodelor de sinteză, de exemplu, din izobutenă (Shell) sau prin dehidrogenarea izoamilenei și izopentenei.
Se apreciază că producția mondială de diciclopentadienă — forma dimeră în care este extrasă ciclopentadiena — va ajunge în curînd la 100 000 t/an.
Derivații diciclopentadienei utilizați au în structura lor inelul triciclodecanului. Unele reacții ale acestor compuși sînt: hidroformilarea (sinteze oxo-), hidrogenarea sau hidratarea — cetonizarea.
Prin hidroformilarea diciclopentadienei, care diferă de a dienelor conjugate neciclice, se obțin TCD — aldehide și dialdehide, care pot fi ușor convertite în produse interesante din punct de vedere tehnic.
Monoalcoolul produs prin hidrogenare — TCD — alcool M izomer — este utilizat ca ester, ca lichid hidraulic sau ca plastifiant pentru PVC. Produsele de condensare a acestui alcool cu izocianații sînt utilizate ca pesticide.
Dialcoolul corespunzător — TCD — alcool DM — poate fi utilizat la obținerea, împreună cu acizii carboxilici, a poliesterilor utilizați la armarea materialelor plastice.
Dialcool-derivații își găsesc aplicare la fabricarea rășinilor epoxidice, a poliuretanilor și a polimerilor izocianurați.
Prin oxidarea TCD — aldehidei rezultă acizi carboxilici mono- și bifuncționali, utilizați în industria rășinilor, a lacurilor, a plastifianților și al lubrifianților.
Hidrogenarea catalitică a diciclopentadienei conduce la obținerea de izomeri saturați.
TCD — hidrocarbura A este importantă întrucît poate fi convertită într-un precursor al medicamentului Adamantan.
Prin combinarea operațiilor de hidratare și hidrogenare sau dehidrogenare rezultă o gamă mare de alcooli saturați și nesaturați cu utilizări multiple, și anume: esterii halogenați sînt folosiți ca insecticide, carbamații, ca pesticide, cetonderivații sînt plastifianți pentru acetatul de celuloză sau ca monomeri.

Noi adsorbanți pentru proteine

Biochemistry Group at AERE Harwell a pus la punct noi adsorbanți pentru recuperarea proteinelor din apele reziduale din industria biochimică. Noile substanțe sînt materiale anorganice sub formă de pudră, folosite adesea în industria alimentară, și au proprietăți de adsorbție, de schimbători de ioni și de site moleculare.
Utilizarea acestora sub forma unor pături de filtrare înlătură dezavantajele unor tehnici folosite în prezent, cum ar fi: evaporarea, coagularea și ultrafiltrarea.
Printre componenții utilizați se numără: bioxidul de titan, celitele, bentonitele, fosfatul de calciu și oxidul de aluminiu. Nebiodegradabilitatea acestora, precum și posibilitatea de a-i steriliza prin încălzire îi fac potriviți pentru recuperarea proteinelor. Acești adsorbanți au fost utilizați în laborator pentru fracționarea enzimelor și a virușilor.
La Harwell este în funcțiune o instalație-pilot care tratează 20 galoni/h într-o coloană de 30 l umplută cu bioxid de titan și care extrage foarte bine proteinele.
La fel de bine se poate folosi și hidroxilapatita sferoidală.

Investiții privind combaterea poluării

În cursul anului 1974, în S.U.A. în instalații care să combată poluarea s-au investit 6,2% din capitalul investit în industria chimică, ridicîndu-se în 1975 la 2 160 mil. dolari, față de 1 100 mil. dolari. Din această sumă, pentru reducerea poluării apei s-au alocat cele mai mari fonduri și anume 1 200 mil. dolari, pentru reducerea poluării aerului 825 mil. dolari, iar pentru reducerea reziduurilor solide 120 mil. dolari.
Pentru anul 1977 se apreciază că aceste investiții vor atinge 4 600 mil. dolari, ceea ce va reprezenta 8,1% din totalul investiției. În acest caz pentru controlul poluării apei se vor aloca 2 700 mil. dolari, a aerului 1 600 mil. dolari, iar pentru reducerea deșeurilor solide 293 mil. dolari.
Pentru dezvoltarea cercetării în acest domeniu, s-au cheltuit 55,3 mil. dolari, adică 4,3% din totalul prevăzut pentru cercetare fiind angajați în această activitate 8 424 persoane.

Progrese tehnologice realizate în anul 1975

Compania Du Pont de Nemours a realizat un nou tip de catalizator, destinat conversiei gazelor de eșapament de la automobile în produse cu o toxicitate redusă. În cursul anului 1975 noul catalizator a fost experimentat pe o serie de automobile care au parcurs fiecare peste 35 000 km și s-a dovedit că are o durată de utilizare mai lungă, o stabilitate termică mai bună și că nu este sensibil la acțiunea compușilor cu sulf, fosfor sau a halogenilor. El are o structură cristalină și este alcătuit dintr-un amestec de oxizi de lantan, stronțiu și cobalt, precum și platină, ruteniu și paladiu.

★

Compania nord-americană U. S. Gypsum Co. a pus la punct un procedeu nou de obținere a acidului fosforic pe cale umedă, care pornește de la fosforite sărace și necesită cinci faze de fabricare. Din instalațiile de fabricare a îngrășămintelor fosfatice ca subprodus rezultă ghipsul, valorificat pentru ameliorarea solului. În legătură cu aceasta, trebuie menționat faptul că în ultimii ani au apărut noi dificultăți, ca urmare a creșterii radioactivității zăcămintelor fosfatice, care se transmite parțial și în fosfoghipsul rezultat ca subprodus. Astfel, Agenția nord-americană pentru protecția mediului înconjurător — EPA —, pe baza unor studii preliminare, a ajuns la concluzia că în locuințele la a căror construcție s-a folosit fosfoghips concentrația în radon a crescut în așa măsură, încît locuirea în acestea pe o perioadă de zece ani dublează riscul de apariție a cancerului la gît. Și în Anglia s-au efectuat de asemenea cercetări axate pe pericolul de folosire a fosfoghipsului. În urma cercetărilor s-a ajuns la concluzia că fosfoghipsul rezultat poate fi folosit ca material de construcții cu condiția ca produsele finite să nu aibă o radioactivitate mai mare de 25 pc/g.

★

În fabricarea sulfului se semnalează două noi procedee: procedeul Claus modificat, pus la punct de compania nord-americană Jefferson Laker Sulfur, care constă în obținerea sulfului prin arderea hidrogenului sulfurat în bioxid de sulf, în prezența unui nou catalizator. Procedeul permite valorificarea rezervelor geotermice de hidrogen sulfurat. Cel de-al doilea procedeu, de peletizare a sulfului, a fost pus la punct de compania nord-americană Air Resources și concesionat companiei Humphreys-Glasgow din Anglia. El constă din pulverizarea sulfului topit printr-o duză într-un curent de apă, ceea ce permite obținerea unor granule cu o suprafață hidrofobă, eliminîndu-se astfel, la manipularea sulfului, pericolul răspîndirii prafului generator de explozii și reducîndu-se efectele corosive ale pulberii de sulf.

★

În fabricarea aluminiului, compania japoneză Sumitomo Toyo a pus la punct un nou procedeu prin care se reduce consumul specific de energie electrică de la 15 000 la 13 500 kWh/t. Celulele de electroliză folosite sînt căptușite cu grafit și funcționează la 180 000 A, durata de utilizare a unei celule fiind de șase ani. Este folosit industrial în Japonia într-o instalație de 100 000 t/an.

★

În recuperarea și purificarea benzenului, Institutul francez de petrol a pus la punct într-o instalație-pilot un procedeu în care dimetilformamida este folosită nu numai ca solvent pentru extragerea benzenului din amestecul de hidrocarburi care se obțin din rafinării, ci și ca agent de împiedicare a separării hidrocarburilor nearomatice prin distilare azeotropică.

★

Compania engleză Tate-Lyle a realizat o nouă clasă de detergenți netoxici și intens biodegradabili, pe care i-a experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 1 100 t/an. Pentru noii detergenți, lansați pe piață sub denumirea de Tal, se folosește ca materie primă zahărul. Ei sînt un amestec de esteri ai zaharozei, gliceride și săpun, rezultați prin interacțiunea zahărului cu unele grăsimi naturale și carbonatul de potasiu.

★

În Uniunea Sovietică s-a realizat un procedeu original de fabricare a etilbenzenului și stirenului, care a fost brevetat și în S.U.A. Ca materii prime se folosesc toluenul, metanul, oxigenul și apa. Din proces rezultă stiren, etilbenzen, fenol, un amestec de crezoli și benzen. Prin modificarea rapoartelor molare dintre materiile prime folosite și a temperaturii de lucru se pot obține produsele rezultate în proporții diferite. În funcție de condițiile de lucru, randamentul de conversie a toluenului variază între 90 și 99,9 %.

★

Un procedeu de obținere a etilbenzenului din benzen și etilenă, pus la punct de compania nord-americană Monsanto, este în curs de industrializare în Australia, într-o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.
Etilena și benzenul sînt puse în contact, în fază lichidă, în prezența clorurii de aluminiu, la temperaturi între 140 și 200°C, în condiții de reacție sever controlate. Noul procedeu asigură un randament ridicat de conversie, o reducere a consumului de clorură de aluminiu cu 50%, față de procedeele convenționale, precum și posibilitatea de refolosire a clorurii de aluminiu epuizate. De asemenea permite utilizarea unei etilene diluate (cu pînă la 30% concentrație).

★

Un procedeu de cracare cu vapori pentru obținerea etilenei a fost pus la punct de compania japoneză Idemitsu Petrochemical și preluat pentru industrializare de compania nord-americană Kellog, care preconizează construirea unei instalații semiindustriale de 25 000 t/an etilenă și apoi realizarea unei instalații cu o capacitate de producție de 400 000 t/an.
Procedeul se caracterizează prin obținerea unor randamente ridicate în etilenă, ca urmare a unui timp de contact foarte mic (între 0,03 și 0,1 s), la o temperatură de lucru ridicată (920°C), urmată de o răcire bruscă a gazelor cracate.
Se obțin subproduse în cantități mici, iar etilena, propilena și butadiena se obțin cu bune randamente.

★

Tot pe linia obținerii etilenei prin procedee noi, trebuie menționată și cracarea termică a unor fracțiuni grele într-un cuptor cu pat fluidizat cu particule de cocs, pus la punct de companiile Mitsubishi Petrochemical și Chiyoda Chemical Engineering din Japonia. Acest procedeu este considerat de autori competitiv și se află în curs de experimentare într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 5 500 t/an etilenă, în vederea realizării în anul 1980 a unei instalații industriale de 50 000 t/an.

★

Obținerea olefinelor și a hidrocarburilor aromatice prin piroliza materialelor plastice, procedeu pus la punct de Institutul de chimie anorganică și aplicată de pe lîngă Universitatea din Hamburg, din necesitatea de a se găsi soluții de distrugere a deșeurilor din materiale plastice. El constă din piroliza vaporilor de polimeri la temperaturi de circa 800°C în pat fluidizat, în atmosferă inertă, urmată de trecerea gazelor rezultate printr-un ciclon separator și apoi printr-o serie de coloane de răcire, în care hidrocarburile aromatice sînt separate de fracțiunile mai ușoare.

★

Dintre procedeele de biosinteză realizate industrial de către compania Tanake Seijaku în cursul anului 1975, trebuie menționat și cel de obținere a acidului malic cu ajutorul microorganismelor *Brevibacterium ammoniagenes* pe suport de granule de silicagel de 3 mm, într-o coloană cu pat fix. Ca materie primă se folosește fumaratul de sodiu, la temperatura de 37°C. Procesul este enzimatic și decurge cu un randament de 70%. Se formează acid 1-malic, care este separat din masa de reacție sub formă de sare de sodiu.

★

Un număr relativ mare de procedee de valorificare a gunoaielor de grajd și a celor menajere, precum și a deșeurilor vegetale, pe linia obținerii gazului metan, au fost puse la punct în S.U.A. Toate datele publicate în cursul anului trecut se referă la procedee biologice, care au ca principal scop obținerea unui combustibil gazos, chiar diluat. Cel mai interesant dintre ele a fost pus la punct de către Centrul de cercetări pentru hrana animalelor de pe lîngă Departamentul Agriculturii din S.U.A. și constă din transformarea biologică a acestor deșeuri în proteine, respectiv în ființe unicelulare, bioxid de carbon și metan. Procedeul prezintă un interes deosebit, întrucît poate fi utilizat de crescătorii de animale.

★

Pe linia oxosintezei, trebuie menționat procedeul de obținere a propionaldehidei la presiunea de 14 at, în loc de 42 at la cît se lucrează prin procedeele convenționale, ca urmare a folosirii unui nou catalizator pe bază de rodiu. Costul instalației este cu circa 30% mai mic, iar cheltuielile de operare, cu 10% mai mici. Procedeul, pus la punct de compania nord-americană Union Carbide, a fost industrializat la sfîrșitul anului 1975.

★

În fabricația metacrilatului de metil compania japoneză Asahi Glass a realizat un nou procedeu, care folosește ca materii prime izobutilena și aerul. Experimentat într-o instalație semiindustrială, acesta constă din oxidarea în două etape a izobutilenei, folosind un amestec de doi catalizatori pe bază de molibden speciali preparați . În prima etapă de oxidare, izobutilena este oxidată la metacroleină, iar în a doua, aceasta este oxidată la acid metacrilic, care este esterificat la metacrilatul de metil. Se elimină complet subprodusele care rezultă prin procedeele convenționale.

★

Compania italiană Montedison a pus la punct un catalizator pentru polimerizarea propilenei, care prezintă o activitate mai intensă și permite obținerea unui polimer cu o stereoregularitate superioară.

★

Un procedeu interesant pentru obținerea de hidrocarburi superioare din metanol, respectiv de benzine, a fost realizat de compania Mobil Oil Corp. Ca materie primă se poate folosi metanolul sau alte produse oxigenate, care sînt trecute peste un catalizator de tipul sitelor moleculare, alcătuit din silicat de aluminiu, raportul dintre SiO_2 și Al_2O_3 fiind mai mare de 12 : 1.

Prin trecerea peste acest catalizator, metanolul este transformat în special în hidrocarburi aromatice, al căror indice octanic este de 95. Oxigenul din metanol se regăsește sub formă de apă. Din punct de vedere economic, se menționează că prețul unei astfel de benzine este de două ori și jumătate mai mare decît al metanolului, la care se mai adaugă 10 dolari/t.

★

Datorită toxicității clorurii de vinil monomer și necesității de eliminare a acesteia din polimer pentru ca prelucrarea și utilizarea acestuia să se facă fără pericol, în ultimii doi ani s-au desfășurat largi activități de cercetare pe această temă. În acest sens, trebuie menționat **procedeul de purificare a policlorurii de vinil prin stripare,** în vederea eliminării monomerului, pus la punct de compania nord-americană Goodrich, și care îl aplică la toate cele cinci instalații pe care le deține. Procedeul constă din striparea polimerului în contracurent cu abur, într-o coloană, în mod continuu. Se afirmă că, în comparație cu procedeele discontinue la temperaturi joase, acesta este mult mai eficient și permite obținerea unui polimer care satisface exigențele noilor reglementări în legătură cu conținutul în monomer.

★

Tot pe linia eliminării pericolului de intoxicare cu clorură de vinil monomer, trebuie menționat **un nou agent pentru curățirea reactoarelor de polimerizare,** folosit prin pulverizare. Acest produs, pus la punct de grupul italian ANIC, a fost experimentat în instalații-pilot și se afirmă că poate fi aplicat prin pulverizare în reactoare de pînă la 50 m^3 capacitate. Curățirea unui reactor durează 15 min, fără a mai fi necesară intrarea operatorului în reactor. Agentul de curățire conține și un aditiv, alcătuit dintr-un coloid anorganic.

Progrese în fabricarea superfosfatului triplu

Chimismul procesului de fabricare a superfosfatului triplu este complex și încă nu este elucidat în întregime, datorită în mare măsură, gamei largi de impurități existente în rocile fosfatice, care exercită o dublă influență, ele putînd să apară atît din acidul fosforic folosit, cît și din fosforitele atacate.

Principala reacție constă din atacul fosfatului tricalcic cu acid fosforic, cu formarea de fosfat monocalcic. În proces apar, însă, și numeroase reacții secundare, care duc la formarea de fosfat dicalcic, de fosfați de aluminiu și de fier, de fluorură de siliciu, de mici cantități de sulfat de calciu.

În procedeele vechi, roca fosfatică era amestecată cu acidul fosforic în șarje, iar masa de reacție rezultată era depozitată pentru maturare pe o perioadă de 28 de zile, cînd se forma superfosfatul triplu solid, care se sfărîma prin dinamitare, pentru a putea fi apoi măcinat și transportat. În prezent, pentru fabricarea superfosfatului triplu se folosesc două procedee, și anume:

unul continuu și altul în pastă, pentru superfosfatul triplu granulat.

Procedeul continuu este cel mai vechi și în același timp cel mai simplu. Acidul fosforic este amestecat cu roca fosfatică într-un omogenizator conic, iar masa de reacție rezultată este descărcată pe o bandă transportoare, unde reacția continuă. Produsul este descărcat într-un uscător cu tambur rotativ, este uscat pînă la o umiditate de 7%, condiție în care reacția de formare a superfosfatului triplu este terminată, și apoi este transportat în depozit.

Procedeul în pastă este mai modern și în prezent este mai mult folosit în cadrul noilor unități. Roca și acidul sînt amestecate în primul din cele două reactoare continue prevăzute cu dispozitive de amestecare, iar șlamul format curge prin preaplin în al doilea reactor, de unde pasta este pompată la granulator și pulverizată peste un pat de material reciclat. Granulatorul utilizat, de obicei, este de forma unui tambur rotativ, dar uneori se pot utiliza și granulatoare cu talere. Din granulator, superfosfatul triplu este descărcat într-un uscător rotativ, în care este adus la o umiditate de 2,5%. Apoi este măcinat, pulberea fină și refuzul sitei fiind reciclate în granulator. Produsul finit, după răcire, este depozitat.

Între superfosfatul triplu granulat rezultat prin aceste două procedee sînt diferențe atît în ceea ce privește aspectul cît și compoziția. Astfel, cel realizat prin procedeul continuu este mai fin, mai poros și cu o mărire mai puțin uniformă a granulelor, în comparație cu cel granulat.

În tabelul 1 se indică comparativ datele obținute prin analiza superfosfatului triplu realizat prin cele două procedee.

Tabelul 1

	Procedeul continuu	Procedeul în pastă
Total P_2O_5, %	46,94	47,16
P_2O_5 nutritiv, %	46,60	45,84
Acid liber, %	3,41	3,27
CaO, %	19,33	20,35
F_2O_3, %	1,31	1,16
Al_2O_3, %	1,85	2,12
MgO, %	0,45	0,45
F, %	2,73	2,82
SO_4, %	3,75	3,45
Na_2O, %	0,47	0,47
K_2O, %	0,19	0,17
H_2O, %	4,47	2,07

Granularea îngrășămintelor are loc prin aglomerare sau prin presărare, în funcție de condițiile de lucru. Prin presărare rezultă o granulă superioară din punct de vedere cantitativ, dar eficiența economică a instalațiilor impune granularea prin aglomerare. Granula formată prin însămînțare are o formă mai apropiată de cea sferică și este mai dură decît cea formată prin aglomerare. Din procedeul de aglomerare prin însămînțare rezultă proporții mari de produse reciclate, ceea ce implică utilaje de dimensiuni mai mari pentru manipularea materialelor.

În stadiul inițial al creșterii, particulele foarte fine își măresc dimensiunile prin coalescență, și aceasta continuă pînă cînd granula a devenit suficient de mare pentru a rezista la solicitările de răsucire la care este supusă în granulator. Ajunsă la această mărime, creșterea continuă prin acoperirea granulei cu un strat subțire de pastă și prin formarea unor particule și mai fine pe suprafața nucleului astfel format.

În faza inițială de creștere, nucleele au o densitate mică și conțin faza solidă, lichidă și aer, încorporat prin coalescență întîmplătoare. În cazul în care nucleele sînt presate în așa măsură încît raportul dintre conținutul în substanțe solide și apă corespunde aproximativ unei soluții saturate, granula este alcătuită din două faze, care se mențin în echilibru, datorită tensiunii superficiale.

În această formă de tranziție, granulele sînt plastice și ușor deformabile. În faza finală de creștere, care se aseamănă cu formarea unui bulgăre de zăpadă, granulele își mențin integritatea cu ajutorul forțelor capilare, iar procesul de creștere devine din ce în ce mai complex; coalescența nu mai este în întregime întîmplătoare și devine preferențială pentru particule de o anumită mărime, în timp ce la restul particulelor intervin procese de însămînțare sau de formare de cruste.

În procesul de însămînțare, granulele fine existente în materialul reciclat se cimentează cu ajutorul șlamului, care fiind parțial absorbit pe granule, permite, la ciocnirea acestora în granulator, asocierea a două sau trei granule într-o singură particulă densă. Capacitatea de absorbție a granulelor reciclate depinde de suprafața specifică a acestora.

Stratul de pastă care se formează pe suprafață devine din ce în ce mai gros și mărimea particulei crește rapid. Granulele astfel formate se usucă mult mai lent și devin foarte lipicioase, proprietate care promovează aglomerarea particulelor.

Într-o instalație industrială, evitarea procesului de aglomerare se realizează prin oprirea introducerii pastei în granulator și remăcinarea materialului aglomerat la mărimea dorită.

Conținutul în umiditate necesar unei granulări optime depinde de solubilitatea îngrășămîntului în apă la temperatura de granulare și de faptul dacă se dorește împiedicarea aglomerării și promovarea creșterii granulelor prin însămînțare.

Pornind de la experiența acumulată, se poate afirma că superfosfatul triplu realizat prin vechiul procedeu este avantajos a fi folosit ca adaos la granu-

larea superfosfatului triplu fabricat prin procedeul nou, reducîndu-se astfel proporția de reciclat din acesta din urmă în granulator.

Astfel, într-o instalație de superfosfat triplu granulat obținut prin procedeul în pastă, aparținînd companiei Gardinier din S.U.A. proiectată să folosească o proporție de recirculare în granulator de 8 : 1, după experiențe îndelungate a trecut la reducerea proporției de recirculare la 4 : 1, cu înlocuirea integrală a recirculatului cu superfosfat triplu provenit din procedeul continuu. Acest proces a fost posibil datorită bunelor proprietăți de granulare a superfosfatului triplu provenit din procesul continuu. În acest mod a fost posibil, folosind investiții minime, să se mărească cu 25% capacitatea de producție a instalației. În plus, prin folosirea unei proporții de reciclare redusă la jumătate, se reduc și cheltuielile legate de funcționarea și întreținerea utilajelor, precum și prețul de cost.

În ceea ce privește raportul dintre reactanți folosit în fabricarea propriu-zisă a superfosfatului triplu, parametrii studiați sînt:

— raportul (R) dintre cantitatea de P_2O_5 din acidul fosforic destinat atacului rocii și cel din rocă și care teoretic trebuie să aibă valoarea 2;

— raportul (Q) dintre conținutul în P_2O_5 și cel în CaO al superfosfatului triplu, a cărui valoare teoretic este de 2,53.

În practică, în funcție de următoarele conținuturi în cele două materii prime folosite:

Pa = conținutul în P_2O_5 în acid fosforic, %
Ca = conținutul în CaO în acid fosforic, %
Sa = conținutul în H_2SO_4 al acidului fosforic, %
Qr = raportul P_2O_5/CaO în roca fosfatică, %

se folosesc următoarele relații:

$$R = \frac{(Pa + 0{,}572Qr.Sa\,(Q - Qr))}{Qr(Pa - QCa - 0{,}572Sa)(Q - Qr)}$$

și:

$$Q = \frac{Qr\,(1 + R(Pa + 0{,}572Qr.Sa))}{Pa + RQrCa + 0{,}572Qr.Sa(1 + R)}$$

Experiența companiei Gardinier a dus la concluzia că procesul trebuie astfel condus încît în pasta rezultată din reactor raportul P_2O_5/CaO să atingă 2,35, parametru care se urmărește o dată pe zi, luînd o probă din pastă. Pe baza acestui parametru se stabilește zilnic proporția dintre cei doi reactanți, acidul fosforic și roca fosfatică.

În urma cercetărilor făcute a rezultat că în timpul reacției de formare a superfosfatului triplu există un număr de trei, faze fizice, și anume: fluidă, plastică și solidă.

Este important să se controleze durata fazei lichide, deoarece cu cît aceasta este mai îndelungată, cu atît reacția decurge mai complet. Printre factorii care influențează această durată este și viscozitatea acidului fosforic, care crește cu concentrația acestuia pînă la o valoare care limitează ea însăși viteza de reacție.

Din determinări practice a rezultat că viteza de reacție crește de la început, odată cu mărirea concentrației, pînă ce acidul atinge 48% P_2O_5, valoare peste care viteza de reacție este mai mică. Această concentrație critică nu este modificată de schimbarea temperaturii. În momentul în care acidul fosforic atacă roca, pe suprafața particulei de rocă se formează un film subțire de soluție, pe care acidul fosforic trebuie să-l străbată prin difuziune pentru a ataca o nouă cantitate de rocă.

Grosimea filmului format pe suprafața particulei de rocă aptă să oprească reacția de atac în continuare al rocii fosfatice de către acid depinde, de asemenea, de concentrația acidului folosit. Cu cît concentrația acidului este mai mare cu atît grosimea-limită a filmului este mai mică. La un acid fosforic cu o concentrație de 48% P_2O_2, grosimea-limită a filmului este de 100 μ.

Durata reacției în fază fluidă scade pe măsura creșterii concentrației acidului în intervalul de 40—55% P_2O_5 și crește cu ridicarea temperaturii de lucru. În general, faza fluidă durează sub patru minute, după care masa de reacție trece în faza plastică în care, pasta a devenit saturată cu fosfați și aceștia încep să precipite. În această situație, compoziția pastei variază foarte mult și în funcție de compoziția rocii fosfatice. În această fază se eliberează și fluorul din masa de reacție, în principal sub formă de tetrafluorură de siliciu, dar și sub formă de acid fluorhidric. Gazele degajate sînt spălate într-un scruber cu apă, în timpul spălării, formîndu-se acid fluosilicic.

·cooperare-dezvoltare

Societatea Cyanamid va investi 7,5 mil. lire într-o nouă instalație de acrilamidă-monomer, pe care o construiește în Olanda, la Botlek, și care va înlocui instalația existentă.

Capacitatea de producție proiectată este de 20000 t/an și urmează să fie gata în anul 1978.

Este necesar să se înlocuiască vechea instalație, care lucrează după procedeul sulfat, datorită imposibilității de a desface sulfatul de amoniu rezultat ca deșeu în proces și care constituie poluantul principal.

În noua unitate se va aplica procedeul de hidroliză catalitică, pus la punct de Cyanamid, care a mai realizat două fabrici identice în S.U.A.

Acrilamida-monomer se va fabrica atît sub formă solidă, cît și ca soluție de 50%.

★

În Italia, la Folri, lîngă Veneția, societatea niponă Toray Engineering construiește pentru compania Anic, pe baza unui contract semnat cu aceasta, o fabrică pentru producerea nylonului, care se prevede să fie dată în funcțiune în anul 1977.

★

Sucursala de produse agrochimice Casco Gard a firmei Kemanord va produce și va comercializa un nou fungicid selectiv pentru tratarea semințelor, descoperit de Shell Research Ltd. din Anglia. Denumit provizoriu Fenfuram, acesta este cel mai eficace produs împotriva mălurii, chiar mai bun decît substanțele pe bază de mercur. El va fi utilizat pe scară largă în anii 1977—1978.

Firma producătoare afirmă că un amestec din acest produs și Guazatina, un fungicid ce nu conține mercur, poate fi utilizat într-un număr mai mare de cazuri.

★

Societatea franceză Languedocienne de Soufre et Micron Couleurs, unul dintre cei mai mari producători europeni de pigmenți pe bază de cadmiu, își extinde sortimentul și capacitatea prin construirea noii instalații de la Narbonne-Franța, care va produce pigmenți ftalocianici de culoare albastră și verde. Fabrica va lucra după tehnologia Toyo Ink, iar produsele finite se vor utiliza drept coloranți pentru cerneluri, vopsele și materiale plastice.

★

Societatea spaniolă Celulosas de Guipuzcoa va investi 8 000 mil. pesetas pentru construirea în Galicia a unui mare complex de hîrtie și celuloză, care va produce anual 120 000 t celuloză și 60 000 t hîrtie. Pentru asigurarea noxelor admise din investițiile prevăzute se vor aloca 1 000 mil. pesetas.

★

În Anglia, la Carington, a început să se construiască o instalație care va produce un solvent, denu-

mit comercial Shell Metal Extractant 529 (S M E — 529), ce va fi utilizat în procedeele de recuperare a metalelor prin extracție cu solvenți.

Componentul activ al acestui solvent este 2-hidroxi-5 - terț - nonil - acetofenonoxima.

★

Societatea E R T a obținut aprobarea pentru construirea în Spania a unei fabrici de perborat de sodiu.
Avînd o capacitate de 24 000 t/an, noua unitate se precizează că va costa 750 000 mil. pesetas.

★

În India, la Udyogamandal, societatea Travaricore Cochim Chemicals a început montarea instalației de electroliză, care va produce zilnic 100 t clor și 95 t sodă caustică. Investițiile sînt evaluate la 130 mil.rupii și urmează să se încheie la sfîrșitul anului 1977.

★

La sfîrșitul anului 1975, R. P. Polonă a semnat un contract de colaborare pe termen de 10 ani cu firma franceză Rhône — Poulenc. — (Acesta prevede ca R. P. Polonă să livreze partenerului său sulf și să primească produse chimice, printre care: aromate, siliconi, pigmenți pe bază de silicați, produse petrochimice și farmaceutice.

De asemenea, Societatea Rhône — Poulenc va da asistență științifică și tehnică pentru dezvoltarea fabricării în R. P. Polonă a insecticidelor, erbicidelor și fungicidelor.

★

Compania franceză Sofregaz întocmește, pe bază de contract, un studiu de fezabilitate tehnico-economic privind construirea unei conducte transmediteraneene pentru transportul gazului natural din Algeria în Europa.

De curînd, Portugalia s-a înscris pe lista țărilor interesate în acest proiect.

★

Shell Chemical din Australia va investi 4 mil. dolari australieni pentru dezvoltarea și modernizarea fabricii de rășini epoxidice de la Clyde. Produsul, denumit epikote, va satisface necesarul intern mereu crescînd, o parte fiind disponibil pentru export.

★

În Bolivia, la La Paz, firma vest-germană Lurgi construiește, pe baza unui contract în valoare de 2,5 mil. DM, o instalație pentru obținerea apei potabile cu o capacitate de 60 000 m³/zi. Aceasta este a treia fabrică de acest fel construită de Lurgi în Bolivia. Intrarea în funcțiune va avea loc în primăvara anului 1977.

★

Societatea Hydronyl investește 350 000 lire engleze pentru realizarea la Fenton, Anglia, a unei fabrici pentru obținerea de materiale utilizate ca suport pentru catalizatori.

Aceasta va avea o capacitate anuală de 2 500 t și urmează să intre în funcțiune în a doua jumătate a anului 1976.

Tehnologia aplicată a fost pusă la punct de firma Norton, și este utilizată într-o fabrică similară de la Akron, Ohio.

Se apreciază că se va exporta mai mult de jumătate din produsul finit.

★

Pentru a se asigura amoniacul necesar pe platforma de îngrășăminte cu azot de la Gemlik, Turcia, Societatea Azot Sanayii a lansat o comandă și a încheiat un contract cu Kellogg International, privind construirea unei fabrici de amoniac cu o capacitate zilnică de 1 000 t.

Ca materie primă se vor utiliza produsele nafta, iar tehnologia de lucru va aparține Societății I.C.I.
Intrarea în producție este prevăzută pentru jumătatea anului 1978.

Kellogg răspunde de proiectare, livrare de utilaj, construcție și punere în funcțiune.

Pe aceeași platformă urmează să intre în funcțiune în acest an o fabrică de acid azotic, cu o capacitate de 365 000 t/an, care va lucra după metoda Grande-Paroisse, și alta de nitrocalcar, cu o capacitate de 600 000 t/an.

★

American Cyanamid construiește la Fortier-Louisiana o mare fabrică de acid sulfuric, cu o capacitate anuală de 530 000 t și care va costa 20 mil. dolari. Producția urmează să înceapă la jumătatea anului 1978.

★

Existența unor rezerve mari de gaze naturale în regiunea Guajira, în nord-estul Columbiei, recent estimată la 111 000 mil. Nm³, a impulsionat efectuarea unor studii privind construirea în zona respectivă a unui complex de amoniac și uree. Acesta va include două instalații de amoniac cu o capacitate zilnică de 1 500 t fiecare și una de uree de 1 700 t/zi și va costa circa 400 mil. dolari.

Combinatul respectiv va fi exploatat de Societatea International Process Industries.

★

Societatea engleză Foster Wheeler Ltd. a semnat un contract cu Ashuganj Fertilizer Chemical pentru montarea la Ashuganj-Bangladesh a unui complex de îngrășăminte care va produce zilnic 900 t amoniac și 1 600 t uree. Instalația de amoniac va lucra după tehnologia Uhde și va folosi ca materie primă gazul natural. Ureea se va produce după procedeul Stamicarbon.

Ambele fabrici vor intra în funcțiune în 1979 și vor costa circa 171 mil. lire.

★

Una dintre cele mai mari fabrici de acid sulfuric din Europa a intrat de curînd în funcțiune în Uniunea Sovietică, în cadrul Combinatului de îngrășăminte de la Sumgait. Odată cu aceasta, producția de îngrășăminte de pe această platformă va crește cu peste 50%. Acidul sulfuric, produs finit, va fi utilizat și în alte uzine chimice din Caucaz și Asia Mijlocie.

★

În Egipt, în zona Cairo—Materiah, Societatea Hoechst Orient a dat în funcțiune o nouă fabrică de produse farmaceutice, care va produce anual 35 mil. flacoane. Acestea vor fi comercializate în exclusivitate pe piața internă.

★

În Republica Federală Germania, la Wald-Kraiburg, Societatea Lowt Sherwin Williams a început construcția unei fabrici de antioxidanți, principalul produs fiind 2,6-di-terț-butil-*p*-crezolul (BHT).
Se afirmă că această instalație va fi cea mai mare din Europa.
Prima linie de producție cu o capacitate de 5 000 t/an va intra în funcțiune în a doua jumătate a anului 1976. Cea de-a doua va fi identică cu prima.

★

Întreprinderea de Stat Technokomplex din R. P. Bulgaria a semnat un contract cu Krupp-Koppers în valoare de 51 mil. DM pentru construirea unei fabrici de benzen care urmează să producă în 1978. Instalația se va realiza pentru Neftochim la Burgas și va avea o capacitate de 240 000 t/an gazolină de piroliză și 30 000 t/an toluen.
Krupp-Koppers în cooperare cu Hondry vor asigura licența, proiectarea, ingineria de bază și de detaliu, precum și o mare parte din utilaje și catalizatorul necesar.
De asemenea, va da asistență tehnică la construcție-montaj și la punerea în funcțiune. Odată cu noua capacitate, se va asigura necesarul intern, sistîndu-se importul.

din țările socialiste

Dezvoltarea industriei chimice în Uniunea Sovietică

Creşterea producţiei industriei chimice din Uniunea Sovietică în anul 1975, faţă de anul 1974, a fost de 11%, indice mult mai ridicat decît cel al întregii producţii industriale, de 7,5%, obţinut în aceeaşi perioadă.

În anul 1975, industria chimică a contribuit, la reducerea efectelor nefavorabile ale secetei, punînd la dispoziţia agriculturii 73,2 mil. t fizice de îngrăşăminte chimice, cu 9,4 mil. t mai mult decît în anul 1974.

Producţia de îngrăşăminte chimice a atins în anul 1975, 22 mil. t substanţă activă, ceea ce reprezintă o creştere de 14% faţă de anul 1974, iar cea de antidăunători — 284 000 t, ceea ce reprezintă o mărire de 14% faţă de anul 1974. Producţia de carbonat de sodiu a atins în anul 1975, 4,7 mil. t, marcînd o creştere de 5%, iar cea de sodă caustică — 2,4 mil. t, deci o creştere de 10%, faţă de anul 1974. Producţia de acid sulfuric a atins în anul 1975 18,6, mil. t., marcînd o creştere de 12% în raport cu anul 1974, iar cea de materiale plastice şi răşini sintetice — 2,8 mil. t, ceea ce înseamnă o creştere de 14%. Producţia de fibre chimice a crescut în anul 1975 cu 8%, atingînd 955 000 t, iar cea de detergenţi cu 16%, atingînd 762 000 t.

În actualul plan cincinal 1976—1980 se prevede dezvoltarea în continuare a industriei chimice, creşterea volumului producţiei acestei ramuri industriale pe întregul cincinal fiind estimată la 60—65%.

Pe subramuri, indicii de creştere sînt diferiţi. Astfel, sectorul de materiale plastice şi fibre sintetice va înregistra o creştere cu 190—210%, urmînd a atinge la nivelul anului 1980 o producţie de 5,3—5,8 mil. t, în timp ce sectorul fibrelor chimice — o creştere cu 51—57%, comparativ cu 1975, urmînd să atingă 1,5 mil. t în anul 1980. În anul 1976, indicele mediu de creştere al industriei chimice este prevăzut la 7%. În următorii ani vor intra în funcţiune mari capacităţi de producţie în toate subramurile industriei chimice, ceea ce va asigura pînă la sfîrşitul cincinalului indicii de creştere a producţiei planificaţi.

* * *

recenzie

* * * Uran Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Ergänzungsband. Teil C3. Verbindungen. **Uraniu. Gmelin, Tratat de chimie anorganică.** Ediţia 8-a. Volum suplimentar. Partea C3. Compuşi. Editura Springer. Berlin, Heidelberg, 1975, 360 pag. 151 fig.

În acest volum se tratează despre sistemele de oxizi metalici ternari şi polinari de uraniu cu excepţia compuşilor cu Ag, Mn, şi cu elemente transuraniene. În urma unui control minuţios al datelor adunate în carte, se constată că mai sînt goluri de informaţii şi anume, nu la prepararea şi structura oxizilor respectivi, ci la comportarea lor termodinamică şi la alte aspecte fizico-chimice. Compuşii cu elementele din grupa 1 principală sînt bine studiaţi şi cunoscuţi pînă la Fr. Studii despre sistemul oxid de U — oxid de Fr nu se cunosc încă. De asemenea, reacţiile conduc numai la compuşi cu U(V) şi U(VI); uranaţi IV alcalini nu pare să existe. Proprietăţile compuşilor cu elementele din grupa 1 sînt foarte puţin cunoscute. Structura de bază a cîtorva dintre ei a fost dedusă numai din cristalograma pulberii. Date precise termodinamice se cunosc numai pentru subdomeniul sistemului $Na_2O—UO_{2+}x—O_2(Na_3UO_4, \alpha—Na_2UO_4)$ şi pentru Cs_2UO_4, care au o importanţă în tehnica nucleară. Nu este prezentată nicio informaţie despre formarea uranaţilor alcalini din soluţii apoase. Se insistă asupra diuranatului de amoniu, ADU. Pentru toţi compuşii uraniului cu elementele din această grupă, se dau: formulele sistemelor, formare, preparare, proprietăţi, diagrame de faze, scheme de structură, tabele cu diverse valori (molare, termodinamice, calorice, etc.), dozări, constante de reţea, bandă de absorbţie în spectrul IR, curbe de solubilitate etc., cîte se cunosc pînă la data apariţiei volumului. 560 indicaţii bibliografice atestă rezultatele studierii acestui capitol.

Compuşii uraniului cu elementele din grupa 2-a principală a sistemului periodic sînt studiaţi şi expuşi după aceeaşi schemă, în ordinea stării de oxidare a U. Şi în această grupă, se menţionează ca insuficiente cercetările sistemului oxid de U cu ultimul element, Ra.

Dintre compuşii uraniului cu elementele din grupa 3-a principală singurul binecunoscut şi caracterizat este metaboratul de uranil $UO_2(BO_2)_2$, pe lîngă care s-au mai obţinut, pe cale sintetică, unii boraţi alcalini de uranil de tipul $M'UO_2BO_3$. Urmează descrierea acestor compuşi, precum şi a compuşilor cu celelalte elemente din grupa 3-a. La compuşii uraniului cu elementele din grupa 4-a, sînt descrise sistemele ternare şi polinare, compuşii complexi, sticlele conţinînd uraniu, mineralele de U care conţin Si. De un spaţiu larg, se bucură studiul compuşilor cu Pb. Capitolul se încheie cu 169 indicaţii bibliografice, dintre care 108 privesc compuşii cu Si.

Compuşii cu elementele din grupa 5-a principală, arseniţi şi arsenaţi de uranil, precum şi compuşii de tipul $MUO_2AsO_4 \cdot nH_2O$ sînt pe larg descrişi dîndu-se şi tabele cu mineralele ce-i conţin, formula chimică, constantele de reţea, însuşirile optice ş.a.

Compuşii cu elementele din subgrupa 1 cuprind doar sistemele cu Cu sau duble, cu Cu şi cu alte elemente. Compuşii cu Ag sînt studiaţi în volumul „SILBER" B4. Despre compuşii cu Au, există o singură menţiune.

Compuşii uraniului cu elementele din subgrupa 2-a sînt mai larg studiaţi decît precedenţii.

Foarte dezvoltat este capitolul care tratează despre compuşii uraniului cu elementele din subgrupa 3-a, care prezintă un mare interes ştiinţific, dar mai ales practic, prin aplicaţiile pe care le au în tehnică. Se descrie pe larg comportarea reactivă a oxidului de U cu oxizii elementelor din această subgrupă, fazele foarte numeroase de oxizi ternari şi polinari pe care-i formează cu elementele respective şi cu izotopii lor, metodele de preparare a compuşilor respectivi, relaţii structurale, proprietăţi etc. 438 indicaţii bibliografice — din care 113 privesc studii referitoare la compuşii uraniului cu lantanidele în g-1, iar 234 consultate numai pentru compuşii cu Th — întregesc acest capitol.

La compuşii uraniului cu elementele din subgrupa 4-a a sistemului periodic, se insistă mai mult asupra celor cu Zr, la care se şi indică mai multă literatură (127 trimiteri bibliografice).

Din subgrupa 5-a a elementelor, compuşii cu vanadiu se bucură de mai multă cercetare decît cu Nb şi cu Ta, iar la subgrupa 6-a, molibdenul şi wolframul sînt mai detaliat cercetaţi decît cromul. La acest capitol, se dau 211 indicaţii bibliografice. Pentru compuşii uraniului cu elementele din subgrupa 7-a, despre sistemul U—Tc—O, nu se cunoaşte nici o lucrare, iar pentru compuşii cu Re, se indică doar o metodă de preparare.

La subgrupa 8-a de elemente, compuşii uraniului cu Fe se bucură de o descriere mai amplă, apoi urmează compuşii cu Ce. Se dau 93 indicaţii bibliografice care încheie atît acest capitol cît şi volumul despre compuşii uraniului cu elementele din primele 5 grupe principale şi din cele 8 subgrupe.

VIORICA ANTOHI

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Spectrele în infraroşu îndepărtat, la temperaturi joase, ale unor săruri de tetracloropaladat(II) şi tetracloroplatinat(II). Au fost studiate pentru prima dată spectrele în infraroşu îndepărtat ale combinaţiilor complexe $A_2[PdCl_4]$ şi $A_2[PtCl_4]$ (în care A = K, NH_4), la temperaturi sub 100 K. La răcire pînă la circa 20 K apar mai multe benzi noi în regiunea 200—360 cm^{-1}. Acest fapt, ca şi alte caracteristici, sînt discutate cu ajutorul măsurătorilor de transmisie polarizată prin monocristal, executate pe $(NH_4)_2[MCl_4]$ (unde M = Pd sau Pt), în domeniul 60—180 cm^{-1}. Articolul mai cuprinde şi o analiză teoretică a grupelor spaţiale în care aceste solide se pot transforma la temperaturi scăzute. Printre posibilităţile structurale considerate sînt distorsiunile în afara planului ale anionilor.

Adams, M. D. şi Berg, W. R. J. Chem. Soc. Dalton Transactions nr. 1, ian, 1976, p. 52—58

Voltametria în condiţii de curgere turbionară. Urmărind distribuţia curentului pe suprafaţa electrodului s-a constatat că în condiţii de curgere turbionară — atunci cînd electrolitul este alimentat în jet pe suprafaţa electrodului indicator plasat perpendicular pe direcţia de curgere — sensibilitatea măsurătorilor poate fi mărită dacă se foloseşte un electrod cu o suprafaţă mai mică decît secţiunea jetului. Studiind fenomenul cu ajutorul unui electrod multicanal s-a constatat că semnalul instantaneu de la electrodul plasat în centrul jetului este de 15 ori mai mare decît de la electrodul aflat la o distanţă de 3,5 mm de centru.

Varadi, M., Pungor, E, Magy Kem. Folyoirat, 82, nr. 2, 1976, p. 57—60.

Dispersia luminii prin lichide cu masă moleculară scăzută. Efectul de dispersie al lichidelor cu masă moleculară scăzută este relativ restrîns ceea ce impune anumite precauţiuni în vederea măririi sensibilităţii analizelor atunci cînd se doreşte investigarea acestor lichide. Fluctuaţiile de temperatură pot induce erori mari, care variază atît în funcţie de natura substanţei, cît şi de nivelul temperaturii, aşa cum a rezultat din ridicarea funcţiei $\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p$ pentru $\lambda = 4358$ Å. În sistemul metanol—apă, neglijînd influenţa fluctuaţiei temperaturii poate apărea o eroare de 40% a intensităţii de dispersie, ca urmare a fluctuaţiilor de concentraţie. Ca urmare se recomandă multă atenţie faţă de aproximările liniare uzuale ale variaţiei densităţii, în special la lichidele cu putere mică de dispersie.

Silberer, V, Beke, Gy, Magy Kem. Folyoirat, nr. 2, 1976, p. 94—101.

Formarea de liganzi complecşi micşti între complecşii de etilendiamintetraacetat de Ln(III) şi liganzii de hexametilendiamintetraacetat. Prin reacţia complecşilor Ln edta cu liganzii de hdta în medii cu *p*H 10 se formează specii cu compoziţia $[Lnedta\ (hdta)]^{-5}$, $[Ln\ edta\ [Hhdta)]^{4-}$ şi $[(Ln\ edta)_2\ hdta]^{6-}$ (Ultima nu se formează în cazul Tm, Yb şi Ln).

Analizele spectrofotometrice şi prin spectre H—RNM au arătat că Lnedta nu coordinează decît una din grupele de iminodiacetat ale ligandului hdta. În complexul binuclear $[(Lnedta)_2\ hdta]^{6-}$ ligandul hdta formează o punte între două specii Lnedta. Pe măsura creşterii numărului atomic al lantanidelor, constanta de stabilitate a complecşilor creşte pînă la mijlocul seriei şi apoi descreşte, ceea ce poate fi explicat prin descreşterea razei ionice a Ln^{3+}, ca şi prin condiţiile spaţiale impuse de ligand.

Datorită independenţei celor două grupe de iminoacetat ale hdta, stabilitatea complexului protonat şi a complexului binuclear este mai mare decît cea a complecşilor corespunzători (1:2 şi 2:3) ai lantanidelor cu edta.

Brucher, E., Kiraly, R. Varadi, ET, Magy Kem. Folyoirat, 82, nr. 2, 1976, p. 80—84

Studiul catalizatorilor de oxidare a amoniacului pe bază de oxizi de fier, activaţi cu oxizi ai pămînturilor rare. S-a stabilit că activarea oxidului de fier cu ajutorul ionilor elementelor pămînturilor rare, în majoritatea cazurilor duce la mărirea activităţii catalitice şi a stabilităţii catalitice a catalizatorilor pe bază de Fe_2O_3, folosiţi pentru reacţia de oxidare a amoniacului pînă la oxid de azot. S-a constatat o dependenţă între activitatea catalitică a catalizatorilor activaţi cu oxizii elementelor din subgrupa ceriului şi structura învelişului 4f a ionului corespunzător; această dependenţă este mai puţin accentuată în cazul subgrupei ytriului. În procesul de preparare a catalizatorilor din oxid de fier şi oxizi ai elementelor pămînturilor rare, are loc formarea de soluţii solide, care se descompun la temperaturi ridicate, în condiţiile de oxidare a amoniacului.

Karavaev, M. M., Jarov, D. V., Nazarov, T. I. şi Bezruciko, B. N., J. Pricl. Him., 49, nr. 2, febr. 1976, p. 276—279.

Contribuţii la obţinerea unui electrocatalizator activ de carbură de wolfram pentru pile de combustie cu electroliţi acizi. Ţinînd seama de calităţile pe care trebuie să le posede o substanţă utilizată ca electrocatalizator, după încercări efectuate cu diferite substanţe, autorii ajung la concluzia că rezultatele cele mai bune în cazul oxidării anodice a hidrogenului în acid sulfuric diluat, se obţin cu carbura de wolfram. Articolul cuprinde descrierea modului de preparare a carburii de wolfram, ca şi urmărirea röntgenografică a fazelor reducerii WO_3 şi formării carburii. S-au cercetat de asemenea proprietăţile şi activitatea electrocatalitică a produsului obţinut după metoda indicată.

Nguyen, D. H., Rudolf, S., Rademacher, O. şi Wiesener, K., Z. Chem., nr. 1, ian. 1976, p. 30—32.

Influenţa conţinutului de gaze inerte din gazul de sinteză asupra productivităţii catalizatorilor pentru sinteza metanolului. S-a cercetat influenţa conţinutului de gaze inerte din gazul de sinteză pentru obţinerea metanolului, asupra productivităţii catalizatorului utilizat. Gazul folosit conţinea 5% CO_2, la un raport H_2:CO = 4 şi la conţinuturi variabile de gaz inert (azot), cuprinse între 5 şi 15%. Catalizatorul utilizat avea următoarele caracteristici: 35% CuO; 45% ZnO; 20% Al_2O_3; suprafaţa specifică — 77 m^2/g; greutatea volumară — 0,92 kg/l. Au fost deduse ecuaţiile care exprimă relaţia dintre activitatea catalizatorului şi concentraţia gazului inert din amestecul gazos în intervalul cercetat.

Dombalov, I. P., Şişkov, D. S. şi Kasabova, N. A., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 1, ian. 1976, p. 9—10.

Modificări de fază în catalizatorii de nichel în timpul funcţionării convertoarelor. Scăderea activităţii şi dezintegrarea mecanică treptată a catalizatorilor pentru conversia gazului metan, din prima treaptă de reformare sub acţiunea variaţiei parametrilor tehnologiei, ca urmare a deranjamentelor în procesul tehnologic, se manifestă prin modificări de faze în interiorul catalizatorilor. Se constată diferenţe esenţiale între compoziţia fazică a catalizatorului din straturile superioare şi cele inferioare ale reactorului.

În straturile superioare nu se observă reducerea aluminatului de nichel şi nici modificări în compoziţia mineralogică a suportului. În schimb, în straturile inferioare se ajunge la o descompunere totală a aluminatului de nichel şi o modificare parţială a structurii cristaline a unora dintre componentele suportului, însoţită de modificări esenţiale în structura poroasă a catalizatorului.

Alexici, B. R., Stefanovici, M. M., Alexici, B. A. şi alţii, Chem. Tech. (Berlin), **28**, nr. 2, febr. 1976, p. 89—92.

INGINERIE CHIMICĂ

Schimbul de ioni — avantajele procedeului în instalaţii cu mers continuu. Deşi aplicarea procedeului de schimb de ioni a fost propusă mai de mult, abia

în ultimii 20 de ani a fost introdusă prima instalaţie de mare capacitate. În articol sînt citate o serie de aplicaţii avantajoase la epurarea apei, la recuperări de chimicale sau reducerea posibilităţilor de poluare, ca şi nenumărate aplicaţii în domeniul hidrometalurgic. Sînt enumerate mai departe o serie de avantaje care fac ca în anumite instalaţii procedeul să fie mult mai economic decît altele, ţinînd seama şi de faptul că el permite în acelaşi timp lucrul în flux continuu.

Roland, L. D., Processing, **22**, nr. 1, ian. 1976, p. 11—12.

Contribuţii la teoria procesului de spălare a precipitatelor. În cazul filtrării suspensiilor, în masa precipitatului se reţine întotdeauna o cantitate din soluţia filtrată, care se elimină apoi prin operaţia de spălare a precipitatului. Autorii propun un model matematic al procesului de spălare a precipitatelor depuse pe filtre, luînd în consideraţie procesele care au loc în mediul poros din precipitate (amestecarea lichidului de spălare cu soluţia filtrată, variaţia permeabilităţii precipitatului ş.a.). Parametrul fundamental, care poate fi utilizat pentru determinarea timpului de spălare şi a cantităţii necesare de apă de spălare, îl constituie viteza reală de trecere a lichidului de spălare prin masa precipitatului. Ecuaţiile propuse se verifică în condiţii experimentale.

Uspenski, V. A., Vivdenko O. H. şi Strucianski, V. A., J. Pricl. Him., **49**, nr. 1, ian. 1976, p. 128—132.

Evaluarea coeficientului de autodifuziune la orice temperatură. Coeficientul de autodifuziune a lichidelor la temperaturi ridicate este de un interes considerabil pentru ingineria chimică, atît din punct de vedere practic, cît şi teoretic. Există un raport liniar între temperatura la care un lichid va avea un coeficient de autodifuziune dat şi temperatura la care apa curată va avea acelaşi coeficient. Cu ajutorul acestor relaţii, autorul recomandă o metodă grafică simplă, cu ajutorul căreia coeficientul de autodifuziune a unui lichid dat, la orice temperatură, poate fi determinat cu o exactitate de $\pm$ 2%.

Tyn, M. M., Processing, **22**, nr. 1, ian. 1976, p. 25.

Cercetări asupra proceselor de extracţie din coloanele în strat fluidizat. Procesele bi- sau trifazice în strat fluidizat au căpătat o largă răspîndire în intensificarea unui număr mare de tehnologii. În principiu ele pot fi aplicate şi în extracţia lichid—lichid atunci cînd se foloseşte o umplutură cu o densitate, care se plasează între nivelele de densitate ale celor două faze lichide, iar faza continuă intră cu o viteză suficientă. Eficienţa acestui tip de coloană depăşeşte de cîteva ori eficienţa extractoarelor gravitaţionale; ea este egală cu cea a extractoarelor cu aport de energie din exterior. Avantajul coloanelor în strat fluidizat rezultă şi din faptul că extracţia lichid-lichid decurge cu rezultate bune şi în prezenţa unor impurităţi solide.

Peev, G. şi Kossev, A., Chem. Tech. (Berlin), **28**, nr. 2, febr. 1976, p. 76—79.

Sistematizarea în prefabricarea conductelor. În construcţia noilor unităţi chimice, circa 15% din cheltuielile de investiţie revin realizării reţelelor de conducte. Pentru a reduce cheltuielile de manoperă în această categorie de lucrări se impune folosirea calculatoarelor în proiectarea reţelelor şi utilizarea unor segmente prefabricate în realizarea lor. Lucrările de şantier ar trebui să se rezume la lucrări de îmbinare şi pozarea conductelor de diametre mici (pînă la Dn 25). Sistemele de realizare a reţelelor care şi-au dovedit viabilitatea sînt: prefabricarea izometrică specifică în mărimi transportabile, confecţionarea izometrică din tronsoane liniare prefabricate şi prefabricarea coturilor, teurilor şi a tronsoanelor cu flanşe în sistem caşetat. Pentru realizarea elementelor de reţea se recomandă folosirea unor linii automate sau semiautomate cu flux forţat de materiale, în care are loc întîi sudarea semifabricatelor şi apoi încovoierea lor. Pot fi incluse în flux operaţii ca şablarea şi vopsirea prin pulverizare.

Lang, Chr. şi Lehmler, H., Chem-Ing-Tech. **48**, nr. 1, ian. 1976, p, 34—40.

COROZIUNE

Acţiunea inhibitoare a unor tiocompuşi asupra coroziunii cuprului în soluţii de acid citric. Acizii tiobarbituric şi tiomalic, carboxi-etil-N-fenil-ditiocarbamatul de sodiu şi dietil-ditiocarbamatul de sodiu pot servi drept inhibitori de coroziune a cuprului în soluţii de acid citric 0,1 M. Capacitatea lor de inhibiţie creşte în următoarea ordine: dietil-ditiocarbamat de sodiu > carboxi-etil-N-fenil-ditiocarbamat de sodiu > acid tiobarbituric > acid tiomalic. Aşa cum arată spectrele în IR, compuşii de mai sus completează cuprul formînd straturi protectoare de chelaţi.

Patel, N. K., Judas, F. şi Patel, I. S., Korrőzsios Figyelő, **15**, nr. 6, dec. 1975, p. 266—268

Detectarea produselor de coroziune în placările chimice cu nichel cu ajutorul microsondelor electronice. Analizînd produsele de coroziune de pe placările cu Ni, supuse testelor atmosferice şi crono-potenţiostatice s-a constatat că ele constau nu numai din compuşi ai nichelului şi fosforului, ci şi din fier şi cupru, care se concentrează în stratul superficial în puncte localizate. Prezenţa cuprului şi fierului în produsele de coroziune este atribuită impurităţilor de Fe şi Cu din soluţia de nichel folosită pentru placare.

Kövecses, J., Pocsaji, L., Korr. Figyelö, nr. 1, 1976, p. 15—19.

Compuşii organici ai sulfului ca inhibitori de coroziune a aluminiului în medii acide. Coroziunea aluminiului 3S în medii de acid clorhidric 0,5 N poate fi inhibată cu ajutorul ditio-oxamidei, dietilsulfurii şi dodecilalcoolului. Inhibiţia produsă de aceşti compuşi se datoreşte în principal polarizării catodice, iar efectul lor scade în ordinea ditiooxamida > dietilsulfură > dodecilalcool.

Patel, N. K., Makwana, S. C., Franco, J: Korr, Figyelö, nr. 1, 1976, p. 19—21.

CHIMIE ANORGANICĂ

Nichelarea chimică din soluţii cu conţinut de hidrazină. S-a cercetat depunerea chimică a nichelului din soluţii amoniacale de sulfaţi sau clorură de nichel, în prezenţa de hidrazină. S-au folosit băi de depunere de compoziţia: 5—45 g/l $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (sau $NiCl_2 \cdot 6H_2O$); 7,5—30 g/l $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (sau $N_2H_4 \cdot 2HCl$), în soluţii apoase de amoniac, la un raport de diluţie $[NH]_3 / [H_2O] = 1/1; 1/2; 1/3$. S-au obţinut pelicule cu caracteristici mai bune din soluţii de sulfat de nichel decît din cele de clorură. O caracteristică a procedeului elaborat o constituie faptul că rezultatele optime se obţin la temperaturi de lucru relativ ridicate, cuprinse între 100 şi 160°C.

Gherşov, V. M. şi Dziubenko, P. I., Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Ser. Him., nr. 1, 1976, p. 31—34.

Obţinerea şi cercetarea proprietăţilor cărbunilor activi modificaţi cu compuşi de antimoniu. S-au cercetat posibilităţile de modificare a cărbunilor activi, în vederea măririi activităţii lor catalitice, a capacităţii de absorbţie şi a selectivităţii, prin tratarea acestora cu o soluţie de $SbCl_5$ dizolvată în HCl 9 M, urmată de hidroliza $SbCl_5$ adsorbite şi de un tratament termic la 250—300°C. Cărbunii modificaţi obţinuţi aveau o capacitate de schimb cationic de 1,2—1,5 mval/g. În acelaşi timp s-a constatat o accentuare a proprietăţilor acide ale suprafeţei cărbunilor trataţi, în comparaţie cu caracteristicile probelor netratate.

Tauşcanov, V. P., Pohitonov, I. A., Kuzin, I. A. şi Allaberghenov, R. D., J. Pricl. Him., **59**, nr. 1, ian. 1976, p. 63—67.

Complecşi ai hidrocarburilor cu fierul, ruteniul şi osmiul. 7. Complecşi cu biciclo-octatetraenil: structurile cristaline şi moleculare ale $[Ru_3(CO)_6(C_{16}H_{14})]$ şi $[Fe(CO)_2(C_{16}H_{14})]$. Au fost studiate reacţiile dintre biciclo-octatetraenil şi diferiţi complecşi de: fier-carbonil, ruteniu-carbonil şi osmiu-carbonil.

Studiul efectuat cu ajutorul razelor X, a permis stabilirea structurii acestor complecşi. A rezultat astfel formula corectă

a compusului cu ruteniu ca fiind de forma $[Ru_3(CO)_6(C_{16}H_{14})$ şi nu $[Ru_3(CO)_6(C_8H_6)_2]$, aşa cum ar fi reieşit numai după determinări spectrografice de masă. S-au determinat la fiecare complex studiat spectrul de rezonanţă magnetică nucleară de înaltă rezoluţie, spectrul în infraroşu şi spectrul de masă.

Edwards, D. J., Howard, A. K. J., Knox, A. R. S., Riera, V., Stone, A. F. G. şi Woodward, P., J. Chem. Soc. Dalton Transactions, nr. 1, ian. 1976, p. 75—81

Chimia metalcarbonililor. 73. Complecşi de tricarbonil-fier şi de ruteniu ale biciclo (4, 2, 0) octa-2, 4, 7-trienelor. Autorii au sintetizat o serie de combinaţii complexe ale ruteniului şi fierului cu ciclo-octatetraenă. Complecşii de tipul $[M(CO)_3(C_8H_7R)]$ (în care: M = Fe, R = $SiMe_3$, Ph sau CPh_3 şi M = Ru, R = CPh_3) izomerizează la încălzire dînd complecşii corespunzători tricarbonilmetalici ai liganzilor biciclo(4.2.0.)octa-2.4.7-trienici. În special în cazul compuşilor cu ruteniu, aceste transpoziţii sînt însoţite de formarea unor complecşi polinucleari. S-au determinat spectrele de masă şi spectrele în infraroşu, ca şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară de înaltă rezoluţie ale substanţelor obţinute.

Cooke, M., Howard, A. K. J., Russ, R. C., Stone, A. F. G. şi Woodward, P., J. Chem. Soc., Dalton Transactions, nr. 1, ian. 1976, d. 70—75

Obţinerea peliculelor subţiri de oxid de aluminiu prin descompunerea şi piroactivarea unor compuşi alumino-organici. Peliculele subţiri de Al_2O_3, cu proprietăţi dielectrice, depuse pe suport de siliciu, se utilizează în construcţia unor aparate folosite în medii supuse radiaţiilor şi la temperaturi ridicate. Se descrie o nouă metodă de producere a peliculelor fine, amorfe, de Al_2O_3, prin descompunerea compuşilor alumino-organici, urmată de iradiere cu raze ultraviolete şi de piroliză în raze infraroşii. Condiţiile optime de lucru pentru depunere sînt: temperatura 550—650°C; Viteza de alimentare cu vaporii compusului alumino-organic — 0,5 l/min.; mediul de depunere — argon, azot, sau amestecul acestora; viteza de creştere a peliculei de Al_2O_3 — 15—140 Å/min; compusul alumino-organic utilizat — $Al(O_2C_5H_7)_3$. S-au determinat caracteristicile electrice şi optice ale peliculelor obţinute.

Korzo, V. F., J. Pricl. Hin., 59, nr. 1, ian. 1976, p. 74—77.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Proprietăţile fizico-chimice şi de pigment a γ -Fe_2O_3 modificat cu adaosuri de Sb_2O_3. S-a stabilit că prin coprecipitarea magnetitului cu hidroxid de antimoniu, în cantităţi de 2,5—5% molare, urmată de calcinare la 400°C, se formează un nou tip de pigment, de culoare cafenie, avînd o structură ordonată de γ -Fe_2O_3 şi o suprafaţă specifică ridicată. Produsul obţinut prezintă bune caracteristici de pigment; proprietăţi optime le are pigmentul cu un adaos de 5% molare Sb_2O_3. Se descrie tehnologia propusă.

Kalinskaia, T. V., Labanova, L. B., Ignatieva, I. V. şi Grigorieva, L. I., J. Pricl. Him., 59, nr. 2, febr. 1976, p. 314—318.

Obţinerea unui liant alumino-cromofosfatic folosind acid fosforic de extracţie. În ultimul timp se acordă o deosebită importanţă lianţilor fosfatici, care se caracterizează printr-o mare putere adezivă, o bună rezistenţă termică şi rezistenţă la compresiune. În vederea reducerii preţului de cost al lianţilor fosfatici, s-au studiat posibilităţile de înlocuire în procesul de sinteză a acestora, a acidului fosforic termic prin acid fosforic de extracţie. Drept materii prime s-au utilizat: alumină tehnică, anhidridă cromică tehnică şi acid fosforic de extracţie cu concentraţiile de 29; 33; 40,4 şi 54% P_2O_5. Acizii fosforici folosiţi au fost în prealabil purificaţi de ionii de bariu şi de calciu prin tratare cu apatită. Lianţii obţinuţi au prezentat caracteristici bune.

Dubik, J., Bramowska, J. şi Krüger, A., Przem. Chem., 55, nr. 1, ian. 1976, p. 32—35.

Influenţa oxizilor metalici asupra formării carburii de calciu. Cercetări efectuate asupra proceselor de formare şi descompunere a carburii de calciu au permis o serie de precizări cu privire la conducerea procesului de fabricaţie a carbidului. Temperatura topiturii nu trebuie să depăşească 2000°C, deoarece peste această temperatură începe redescompunerea CaC_2. La 2000°C, randamentele maxime se obţin la o durată de retenţie de 5—10 min. Descompunerea carbidului se continuă cu viteze suficient de mari şi la ieşirea din cuptor, pînă la 1600°C, în special atunci cînd materialul prezintă suprafeţe mari (granulaţie fină). Prezenţa oxidului de fier şi a silicei frînează procesul de formare a carbidului, iar MgO şi, în special Al_2O_3, cauzează o reducere pronunţată a randamentului în carbid, ceea ce duce la necesitatea folosirii în procesul tehnologic a unor cocsuri sărace în cenuşă şi a unui var lipsit în special de alumină.

Emons, H. H., Hellmond, P., Geilhufe, Ch. şi Steudte H. J., Chem. Tech. (Berlin), 28, nr. 2, 1976, p. 92—94.

CHIMIE ORGANICĂ

Obţinerea sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu. Este cunoscută metoda de sinteză a sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu prin alchilarea fosfinelor terţiare cu halogenuri de alchil sau alţi compuşi halogenaţi. Autorii au cercetat influenţa solvenţilor polari aprotonici asupra vitezei acestui proces, folosind drept solvenţi, în locul benzenului şi eterului, utilizaţi în mod obişnuit, acetona absolută şi dimetilformamida. În aceste condiţii, prin reacţia dintre trifenilfosfină şi iodură de metil, bromură de metil, bromură de etil, bromură de butil şi esterul metilic al acidului monocloracetic, s-au obţinut, corespunzător: iodura de metiltrifenilfosfoniu, bromura de metiltrifenilfosfoniu, bromura de etiltrifenilfosfoniu, bromura de butiltrifenilfosfoniu şi clorura de carbometoxitrifenilfosfoniu. Noua metodă, comparativ cu cea uzuală, a permis reducerea duratei de reacţie şi a dus la obţinerea unor compuşi mai puri.

Balode, D. E. şi Zitmanis, A. H., Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Him., nr. 1, 1976, p. 31—34.

Cu privire la reacţia sulfurilor alcaline cu combinaţii organice halogenate, cu luarea în considerare în special a proceselor de dezotrăvire. Soluţiile apoase de sulfură de sodiu, în prezenţa unor solvenţi, sînt cunoscute ca mijloace de dezotrăvire pentru anumite combinaţii organice. halogenate. Articolul trece în revistă posibilităţile de reacţie a sulfurilor alcaline, în special ale sulfurii de sodiu, cu diferite clase de combinaţii halogen- şi pseudohalogen-organice. Se descriu astfel reacţiile cu alchil- şi aril-halogenuri şi dihalogenuri cu combinaţii metal-halogen-organice, pînă la ciano- şi tiociano-derivate, din care reies posibilităţile pe care le oferă aceste combinaţii ale sulfului atît în chimia preparativă de sinteză, cît şi în domeniul imobilizării şi exploatării produselor reziduale industriale toxice.

Martinetz, D., Z. Chem., nr. 1, ian. 1976, p. 1—9.

Relaţia dintre structura unor compuşi organici şi degradarea lor biologică. Degradarea biologică şi toxicitatea reprezintă două criterii fundamentale utilizate pentru estimarea reactivilor de purificare biologică a apelor reziduale şi, de asemenea, a capacităţii lor de autodegradare în ape curgătoare şi soluri. Se prezintă efectul unor factori chimici, fizico-chimici şi biologici asupra degradării biologice a unor compuşi organici, acordîndu-se o atenţie specială tipului, numărului şi poziţiei substituienţilor din nucleul aromatic. Procesele de degradare biologică, explicate pe baza teoriei electronice clasice şi a chimiei cuantice, sînt ilustrate prin cîteva exemple.

Pitter, P. Chem. Prům., 26, nr. 1, ian. 1976, p. 21—23.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Tensiunea superficială de echilibru a soluţiilor de tenside. Pentru îndepărtarea impurităţilor care micşorează tensiunea superficială a soluţiilor de dodecilsulfat de sodiu (de exemplu urme de alcool laurilic şi omologi superiori) nu sînt suficiente nici metodele chimice şi nici

cristalizarea repetată, ci suprafaţa trebuie să se „autopurifice", de exemplu prin spumare.
Metoda masei picăturii poate servi şi în determinarea variaţiei în timp a tensiunii superficiale a soluţiilor apoase de tenside. Valoarea de echilibru a tensiunii superficiale poate fi calculată cu o precizie suficientă prin extrapolarea liniară 1 at = 0 a datelor obţinute prin măsurători timp de un minut pe soluţii de concentraţie medie. Drept criteriu practic a purităţii suprafeţei se poate alege fie variaţia în timp a tensiunii superficiale, fie durata medie de viaţă a filmelor subţiri de soluţie.

Gilanyi, T., Szterjopulos, K. şi Wolfram, E., Magy. Kem. Folyóirat, **82**, nr. 1, ian. 1976, p. 15—19.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea bazelor chinolinice din produsele de carbonizare la temperaturi ridicate a cărbunilor minerali. Bazele chinolinice prezente în produsele volatile formate în decursul procesului de carbonizare la temperaturi ridicate a cărbunilor minerali, reprezintă o importantă materie primă potenţială pentru producerea unei serii de compuşi chimici. În decursul procesului de carbonizare, în intervalul termic 237—300°C, are loc formarea unui mare număr de baze chinolinice în care predomină chinolina, izochinolina, 2-metilchinolina, 2,8-dimetilchinolina. Se descriu diferite tehnologii de extragere a bazelor chinolinice din gudroanele cărbunilor minerali, procedeele de separare a unor baze individuale şi posibilităţile de valorificare ale acestora.

Vymětal, J., Chem. Prům., **26**, nr. 1, ian. 1976, 16—21.

Oxidarea în faza lichidă cu aer a *n*-dodecenului-l în prezenţă de tri-*n*-propilborat. S-a cercetat oxidarea în faza lichidă cu aer în prezenţă de tri-*n*-propilborat a *n*-dodecenului-l pînă la hidroxi şi oxiderivaţi. S-a urmărit influenţa temperaturii în intervalul 120—160°C şi a debitului de oxidant de 300—700 l/kg.h. S-au stabilit condiţiile optime de oxidare: temperatura —140°C şi debitul de aer —500l/kg.h. În acestec ondiţii, cifra hidroxilică, după şase ore de lucru este de 138,66 mg KOH/g. Legăturile duble se consumă în mod moderat, trecînd în special în legături epoxidice, iar acizii, esterii complecşi şi compuşii carbonilici se obţin în cantităţi relativ mici, ceea ce contribuie la obţinerea, cu un randament ridicat, a alcoolilor monovalenţi nesaturaţi. La temperaturi de lucru mai ridicate şi la debite mai mari de aer, au loc o serie de procese de polimerizare şi oxidare, care duc la acumularea în masa de reacţie, a acizilor, esterilor complecşi şi a compuşilor carbonilici.

Dimitrov, D. I., Anghelov, V. Z. şi Badeev, A. T., Him. Ind. (Sofia), **48**, nr. 1, ian. 1976, p. 14—18.

Obţinerea industrială a olefinelor prin piroliza milisecundă. Articolul cuprinde o descriere a tehnologiei şi a instalaţiei utilizate pentru aşa-numita piroliză în miime de secundă (milisecundă). Se trec în revistă încercările efectuate în ultimul timp în producerea industrială a etilenei şi se arată avantajele ridicării temperaturii de reacţie la 1600—1700°F şi a reducerii timpului de contact la mai puţin de 0,01 s. Cu metoda studiată în instalaţie pilot, randamentul în etilenă este mărit, iar cantitatea de subproduse micşorată.

Ennis, R. B., Boyd, B. H. şi Arris, R., Chemtech, **5**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 693—699

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia niobiului, tantalului şi titanului din soluţii de acid tartric cu clorură de trialchilbenzilamoniu. S-a cercetat extracţia cu solvenţi a niobiului, tantalului şi titanului din soluţii de acid tartric, folosind drept agent de extracţie clorura de trialchilbenzilamoniu. Solvenţii cei mai indicaţi s-au dovedit substanţele cu constante dielectrice mici, şi anume: tetraclorura de carbon, benzenul şi toluenul. S-a stabilit că în toate cazurile raportul molar metal: agent de extracţie este de 1:1. S-a determinat compoziţia tuturor complecşilor formaţi.

Pronin, V. A., Taiurski, V. A. şi Tîhanski, V. D., J. Anal. Him., **31**, nr. 1, ian. 1976, p. 58—62.

Determinarea titrimetrică a fosfaţilor metalelor alcaline. În vederea punerii la punct a unei metode moderne, rapide şi precise, de dozare a unor cantităţi mari de fosfaţi alcalini în amestecuri policomponente, s-au cercetat posibilităţile de efectuare a unei dozări titrimetrice, cu determinarea potenţiometrică a punctului final de titrare. Titrările s-au efectuat într-un amestec de etilenglicol-acetonă (raport 1 : 2). Soluţia de titrare este formată din acid cloric dizolvat într-un amestec de etilenglicol-izopropanol (raport 1 : 2). Punctul final al titrării se determină potenţiometric, folosind un *p*H-metru. Metoda permite determinarea fosfaţilor alcalini din soluţiile industriale în prezenţa calciului, magneziului, fierului, aluminiului, bioxidului de siliciu şi silicaţilor alcalini.

Agasian, P. K., Stenina, N. I. şi Sarapova, G. I., J. Anal. Him., **31**, nr. 1, ian. 1976, p. 77—80.

Titrarea coulometrică a acizilor în celule fără joncţiuni lichide. În titrarea coulometrică a acizilor apar, datorită joncţiunilor lichide, erori care deformează rezultatele măsurătorilor de *p*H şi conduc la distorsionarea curbelor de titrare. Toate acestea pot fi evitate folosind celule fără diafragmă, în care electrolitul-suport este o soluţie de halogenură alcalină ce acţionează simultan atît drept compus de determinare a potenţialului la electrodul de referinţă argint/halogenură de argint din circuitul indicator, cît şi drept depolarizant anodic al anodului generator Szebelledy-Somogyi. Sistemul permite şi prepararea unor soluţii-tampon de precizie potrivit standardelor NBS. Eroarea titrărilor este de ordinul zecimilor de procent.

Tamas, D., Magy. Kem. Folyóirat, **82**, nr. 1, 1976, ian, p. 23—27.

Determinarea spectrofotometrică a manganului (II) şi zincului (II) cu 4-(2-piridilazo)rezorcinol (PAR). Articolul cuprinde descrierea metodei de dozare a urmelor de Mn şi Zn în soluţii apoase cu ajutorul 4-(2-piridilazo)rezorcinolului. Se dau condiţiile de lucru şi precauţiunile care trebuie luate, în special în cazul manganului, pentru obţinerea unor rezultate corecte. Dacă în cazul zincului, maximumul de colorare se obţine rapid într-un sistem cu tampon de borat, fără a fi nevoie de un exces de reactiv, s-a observat că în cazul manganului, dezvoltarea culorii complexului depinde de mai mulţi factori. Respectînd însă toate indicaţiile date de autori, se obţin rezultate bune, metoda fiind suficient de rapidă şi sensibilă.

Ahrland, S. şi Herman, G. R., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 14, dec. 1975, p. 2422—2426

Determinarea siliciului în sticle şi minerale prin spectrometrie de absorbţie atomică. Articolul cuprinde descrierea metodei de dozare, prin spectrometrie de absorbţie atomică, a bioxidului de siliciu în probe cu conţinuturi variind de la 14 pînă la 94% SiO_2, cu o precizie de 0,3% eroare medie absolută. Dezagregarea probelor are loc prin topire cu un amestec de carbonat de sodiu şi borax. Topitura este dizolvată într-o soluţie acidă de molibdat cu formarea complexului silico-molibdenic galben. Conţinutul de SiO_2 este determinat cu un spectrometru de absorbţie atomică tip Varian-Techtron AA5. În articol sînt date condiţiile de lucru, eventualele interferenţe şi posibilităţile de a fi îndepărtate ca şi rezultatele obţinute pe diferite probe de sticlă şi de minerale cu conţinuturi variate de SiO_2.

Burdo, R. A. şi Wise, W. M., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 14, dec. 1975, p. 2360—2364.

Interpretarea structurală a spectrelor. Cu ajutorul unui computer programat pentru interpretarea structurală a spectrelor, autorul stabileşte formula structurală a unor compuşi organici. Programul utilizează o combinare a datelor obţinute cu ajutorul spectrelor în infraroşu, ultraviolet, a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară şi a spectrelor de masă. Cu ajutorul computerului se poate stabili, după spectrele obţinute pentru un produs organic oarecare, natura legăturilor şi a funcţiunilor acestui produs. Programul poate prelucra molecule ciclice şi aciclice polifuncţionale cu mase moleculare mai mari de 300 unităţi atomice de masă.

Gray, N. B. A., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 14, dec. 1975, p. 2426—2431

Separare radiochimică rapidă a unor elemente toxice selecţionate în probe din mediul ambiant, înaintea spectrometriei de raze gamma. Autorii au pus la punct o metodă în care izotopii radioactivi de As, Cd, Hg, Se, I şi Zn, pe care îi studiază, pot fi separaţi de izotopii cu energii γ interferente şi dozaţi cantitativ. Metoda poate fi aplicată la un număr mare de probe din mediul înconjurător, cu rezultate mulţumitoare şi cu o sensibilitate ridicată. Probele activate iniţial prin bombardare cu neutroni, sînt supuse unei calcinări reducătoare, urmată de un procedeu de schimb anionic în lichide cu ajutorul triizooctilaminei în xilen. Metoda este descrisă pe larg, cu discuţii asupra rezultatelor obţinute la analiza unor cenuşi şi a unor probe de cărbune.

Wilshire, W. F., Lambert, P. J. şi Butler, E. F., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 14, dec. 1975, p. 2399—2403.

APE REZIDUALE

Purificarea avansată a apelor reziduale pe cale biologică, ţinînd seama de îndepărtarea fosforului şi azotului. Una din problemele cele mai importante în purificarea avansată a apelor reziduale este eliminarea azotului şi fosforului, nutrienţi fundamentali, care, prezenţi în exces, pot provoca fenomene de eutrofie. Alături de metodele fizice şi chimice cunoscute (eliminarea azotului sub formă de amoniac şi a fosfaţilor prin precipitare) prezintă importanţă şi procedeele pur biologice. Prezenţa substanţelor biodegradabile intervine hotărîtor în procesele de eliminare a azotului prin nitrare şi denitrare, alături de potenţialele redox şi temperatură. Combinînd condiţiile cerute de precipitare cu intervenţia unor tulpini de bacterii antrofoge cu acţiune specifică se obţin rezultate optime în eliminarea fosforului.

Jackel, G., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 1, ian. 1976, p. 1—12

Flotaţia — un procedeu modern de epurare a apelor reziduale. Apele reziduale conţin uneori substanţe greu decantabile sau nedecantabile, deseori cu caracter hidrofil, care pot fi îndepărtate prin flotaţie cu bule extrem de fine. De obicei se folosesc sisteme de flotaţie sub presiune, în care generarea bulelor fine de aer se face pe cale electrolitică sau cu ajutorul unor sisteme speciale de agitare-dispersie.

Instalaţiile de flotaţie (cu sau fără treaptă preliminară de floculare) pot fi folosite la epurarea apelor impurificate cu grăsimi, produse petroliere sau substanţe solide din gospodării, rafinării, instalaţii petrochimice, fabrici de coloranţi, celuloză şi hîrtie, industria alimentară şi industria constructoare de maşini. Instalaţiile de flotaţie necesită o suprafaţă construită mai mică, conduc la o cantitate mai mică la nămol şi la un consum mai mic de reactivi.

Richter, H., Chem.-Ing.-Tech., **48**, nr. 1, ian. 1976, p. 21—26

DIVERSE

Influenţa tensiunii superficiale asupra umidităţii precipitatelor. Reducerea gradului de umiditate a precipitatelor reprezintă o problemă actuală pentru numeroase tehnologii. Autorii au studiat influenţa adaosurilor de substanţe superficial active în suspensiile supuse filtrării, asupra reducerii cantităţii de umiditate reţinută în precipitatul de pe filtru. Experimentările s-au efectuat cu o suspensie de cuarţ, în care s-au introdus cantităţi variabile de alcool butilic, cu rol de substanţă superficial activă. Au fost deduse ecuaţiile care exprimă corelarea dintre cantitatea de substanţă superficial activă şi umiditatea precipitatului.

Tkacev, I. D. şi Barbin, M. B., J. Pricl. Him., **59**, nr. 2, febr. 1976, p. 301—304.

Siliconii, o componentă importantă a materialelor de curăţire şi întreţinere. Dintre nenumăratele domenii de utilizare în care s-au afirmat în ultimul timp siliconii, deosebit de interesantă s-a dovedit utilizarea lor în industria materialelor de curăţire şi întreţinere. În combinaţie cu diferite unsori sau substanţe active de spălare, dau preparate deosebit de eficace pentru curăţirea şi întreţinerea lacurilor de automobile, a mobilelor, metalelor, obiectelor de piele etc. Articolul cuprinde o descriere a principalelor materiale de curăţire şi întreţinere pe bază de siliconi, din sectorul întreţinerii auto, cu principalele componente şi modul lor de a acţiona.

Preiss, P., Seifen-Öle-Fette-Wachse, nr. 1, ian. 1976, p. 20—22.

Influenţa polimerilor polisulfurici lichizi asupra unor caracteristici fizico-chimice ale esterilor alchil-arilici ai acidului fosforic. În decursul ultimilor ani se accentuează tendinţa de înlocuire a uleiurilor minerale folosite ca lubrifianţi şi în vederea transmiterii forţei (uleiuri hidraulice), prin uleiuri sintetice, mai puţin inflamabile. S-a cercetat influenţa adaosurilor de polimeri polisulfurici lichizi (tiocoli) asupra caracteristicilor fluidelor greu inflamabile, pe bază de esteri izopropilarilici ai acidului fosforic. S-a stabilit că în urma condiţionării uleiurilor cu adaosuri de tiocoli se ameliorează sensibil caracteristicile reologice şi termice ale uleiurilor, atingînd valori superioare faţă de cele ale uleiurilor minerale.

Wachowicz, J. şi Zakrzewski, J., Przem. Chem., **55**, nr. 1, ian. 1976, p. 27—28.

Debit controlat — o nouă utilizare întrevăzută pentru membrane. Pe lîngă obişnuitele utilizări în ultimul timp membranele au început să fie folosite ca bariere de limitare a vitezei în vederea moderării sau controlului introducerii de medicamente, insecticide, îngrăşăminte sau a altor agenţi activi chimici sau biologici. Se poate obţine astfel o concentraţie relativ constantă, pe perioade mai îndelungate, fără a fi nevoie de tratări repetate şi cu evitarea neplăcerilor provenite din adaosuri prea mari sau insuficiente. Articolul cuprinde descrierea căilor prin care membranele pot fi utilizate în vederea moderării debitului de agenţi activi. Se citează de asemenea unele aplicaţii mai interesante ale debitului controlat, ca de exemplu în tratarea unor boli ale ochilor şi altele.

Baker, W. R. şi Lonsdale, K. H., Chemtech, **5**, nr. 11, noiemb. 1975, p. 668—674.

Modelele statistice în tehnica îmbinărilor prin lipire. Calitatea îmbinărilor prin lipire variază foarte mult. Apare o împrăştiere sensibilă a rezultatelor însăşi la repetarea pe aceeaşi probă a măsurătorilor de aderenţă prin forfecare la tracţiune.

În pofida execuţiei îngrijite se constată abateri mari în caracteristicile de rezistenţă de durată. Pentru a obţine o imagine completă şi reală a calităţii îmbinărilor se recomandă adoptarea sistemului de caracteristici reciproce („sarcină specifică — suprafaţă de lipire specifică") şi redarea grafică a raporturilor rezultate din măsurători sub formă de fascicule de raze de cerc, rezultate din proiecţia punctelor de pe axele caracteristicilor. Rezultă o ordine statistică simplă, în care valoarea medie a distribuţiei razelor se alege corespunzător valorii centrale şi rămîne „proiectiv invariante".

Pentru evitarea distorsiunilor se recomandă pentru redarea curbei de însumare folosirea reţelelor „Arsita" (scară arc tangentă pentru caracteristică şi scară arc sinus pentru curba de însumare).

Spath, W., Adhasion, nr. 12, dec. 1975, p. 346—351.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, Calea Griviţei nr. 64—66, POB 2001, Telex 011226, Bucureşti. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5870/1975.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 4 4304

IN COMPETITION WITH THE RUBBER TREE RELY WITH CONFIDENCE ON

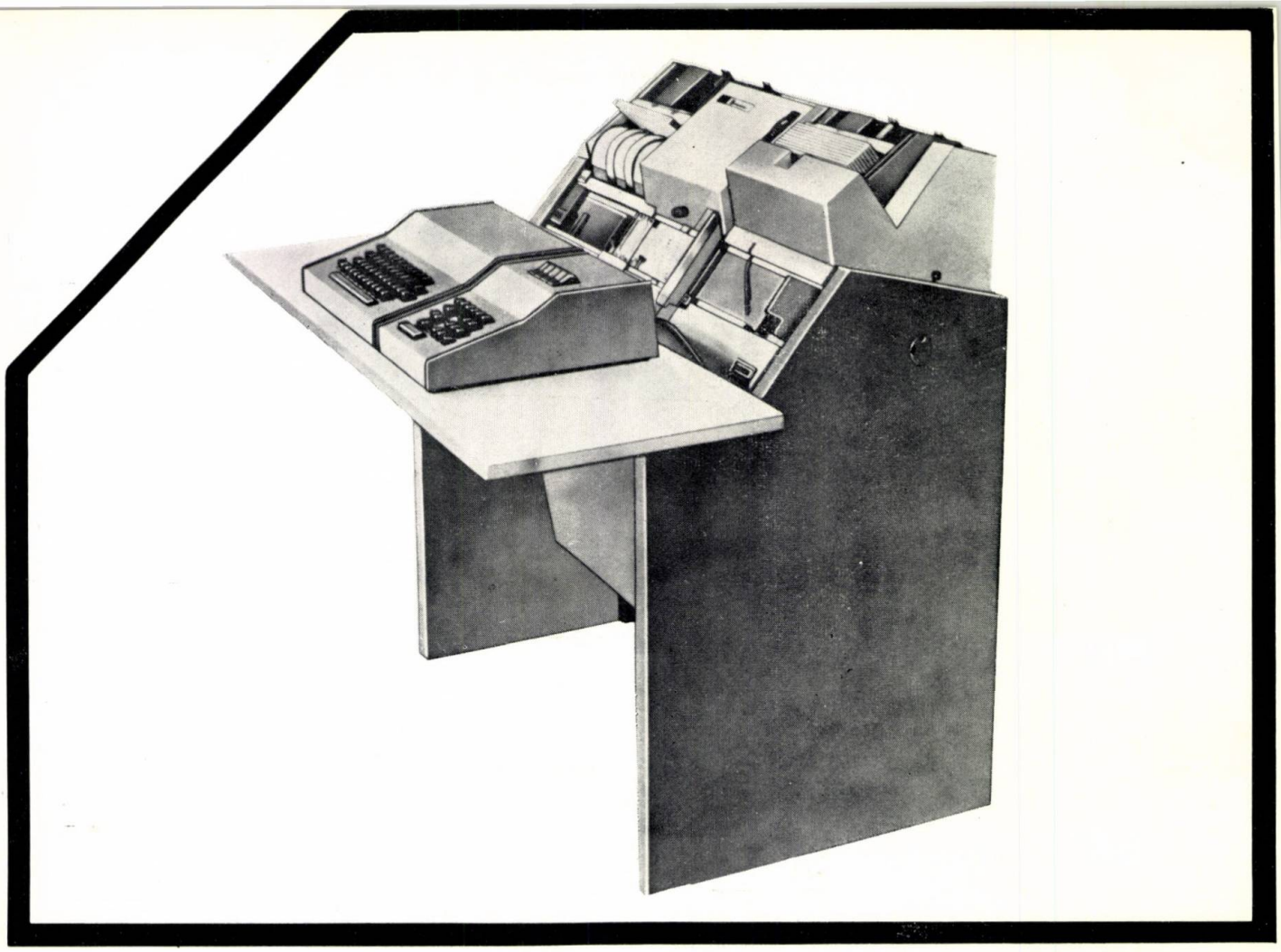
CAROM®

Romanian synthetic butadiene-styrene type rubber, with excellent chemical, physical and mechanical properties.

CAROM® 1500, 1502, 1507, 1508, 1712, 1714, 1778

Producer
PETROCHEMICAL WORKS
BORZEȘTI — ROMANIA

Exporter
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest—ROMANIA



daro

415, 425, 434

Corelate între ele în vederea colectării raționale a datelor

Se pretează pentru orice proces de prelucrare mecanizată a datelor cu introducere pe cartele perforate. Perforatorul de cartele DARO 415 înregistrează date numerice și alfanumerice pe cartele de 80 coloane fie manual prin tastatură, fie automat prin programare. Se poate folosi în prelucrarea automată a datelor ca dispozitiv off-line sau în tehnica de prelucrare a datelor de capacitate mijlocie, ca dispozitiv periferic (de exemplu al unei mașini de contabilizat etc.)
Verificatorul de cartele DARO 425 execută în continuare un control riguros al datelor perforate. Mașina de sortat DARO 434 ordonează cartelele în succesiunea dorită pentru utilizări ulterioare.
DARO 415, 425, 434 sînt trei echipamente care colaborează excelent cînd este vorba de o prelucrare eficientă a datelor. Documentațiile respective vă stau la dispoziție!

DARO 415 și 425

Perforează, respectiv controlează
20 coloane/secundă
Salt: 80 coloane/secundă
Timp de introducere și depunere a unei cartele: o secundă
Capacitatea magaziei de alimentare sau depunere: 500 cartele

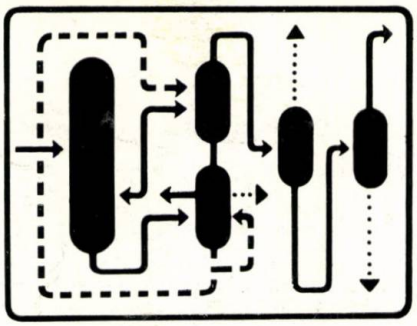
DARO 434

Viteza de sortare: 42 000 cartele perforate pe oră
Numărător general, numărător special și căutător în tabele
Capacitatea magaziei de alimentare: 900 cartele
12 locașuri de depunere cu capacitatea 550 cartele fiecare

Büromaschinen-Export GmbH
Berlin
DDR-108 Berlin,
Friedrichstrasse 61
Republica Democrată Germană

bme

PUBLICOM



Oferim licențe pentru următoarele procedee chimice de înaltă eficiență:

- Procedeul Parex
  pentru obținerea n-parafinei
- Procedeul Difex
  pentru obținerea butadienei din fracții C_4
- Procedeul Oxo
  pentru obținerea aldehidei butirice și a butanolilor
- Procedeul continuu Conti
  pentru obținerea de cleiuri din rășini ureoformaldehidice
- Procedeul « Polymir 50 »
  pentru obținerea polietilenei de înaltă presiune

Vă putem acorda consultații, vă înlesnim construcția instalațiilor, vă informăm în legătură cu know-how.

Doriți să amenajați noi unități de producție?
În acest caz devenim partenerul Dvs.!
Doriți să raționalizați, să modernizați, să specializați producția?
Vă putem acorda ajutorul nostru!
Cu o licență din Leuna economisiți timp și bani.

Experiențele noastre în folosul dumneavoastră

DEWAG HALLE

Informații referitoare la export:

Ambasada R.D. Germane în R.S. România
Reprezentanța comercială
TKB Invest-Export
București 59
Str. Compozitorilor 30, Scara A

LEUNA

Exportator:

INVEST EXPORT

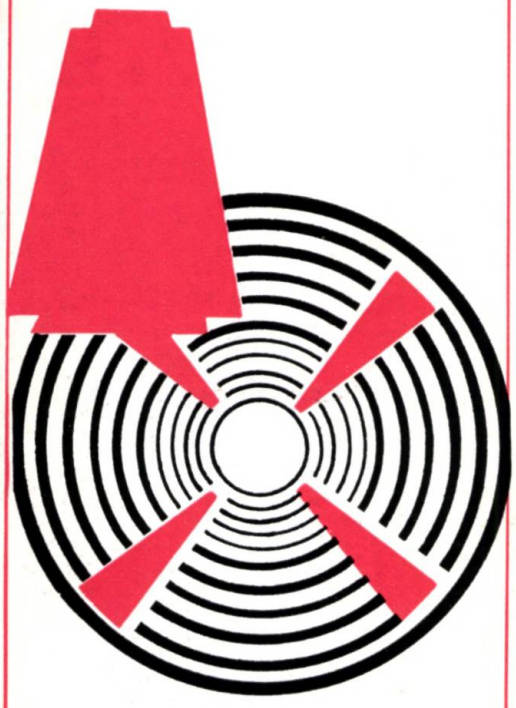
Intreprindere de comerț exterior
a R.D. Germane
DDR-108 Berlin
Johannes Dieckmann Str. 7—9
Telex: 0112695 diai dd
Telefon: 2240

PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ

UN MATERIAL AL PREZENTULUI ȘI AL VIITORULUI

Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice, fiind livrate în următoarele sortimente:



— semitort din sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase din sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase din sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă;
— benzi de mătase din sticlă.

Producător:
VERTEX LITOMYŠL SKLOPLAST
Trnava — Cehoslovacia

Exportator:
GLASSEXPORT A.G. CS 46174
Liberec — Cehoslovacia

BOHEMIA Glass
MADE IN CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

by its Advertising and Publicity Department, organizes all over the country, on behalf of foreign firms, symposia, conferences and technical weeks, press conferences, meetings of Romanian specialists with foreign firms' representatives, specialist firm and branch exhibitions, exhibitions with multi-national participation for the documentation of the Romanian importers, fashion shows, technical demonstrations in plants and factories, Direct-Mail drives, road and street billposting, releases of films, various tastings, publicity by means of press, radio, TV and cinema, cocktails and publicity receptions, translations, multiplications and various types of printed materials.

publicom

BUCHAREST—ROMANIA; 22, Nicolae Bălcescu Blvd., sector 1, Telex 11374 CAMROM, Cables: PUBLICOM—Bucharest, Telephone: 14.75.35 P.O.B.: 875.

QUICKFIT
aparate de sticlă
pentru tehnică și producție

QVF GLASTECHNIK GMBH
Schoßbergstraße 11 · Postfach 130361
6200 Wiesbaden 13 (Schierstein)
Telefon (06121) 2681 · Telex 041-86694

Produsele Quickfit din sticlă de silicat de bor constitue un ajutor pentru chimişti şi ingineri chimişti în toată lumea la rezolvarea problemelor lor tehnice. Sticlă de silicat de bor nu este rezistentă numai faţă de toate mediile, ea permite în plus un control direct al proceselor chimice şi satisface pe baza suprafeţii fără pori cerinţelor maximale în ceeace priveşte puritatea produselor. Sticlă este din acest motiv materia ideală nu numai pentru laborator şi tehnică, ci şi pentru numeroase procese de producţie.

Quickfit reprezintă un progres mare în construcţia aparatelor de sticlă.

Noi furnizăm:

- Coloane şi elemente de construcţie pentru coloane precum şi aparate din sticlă de silicat de bor pentru distilare, rectificare, absorpţie, cristalizare şi extracţie, ca de ex.
  - Coloane pulsătoare cu fund găurit resp. cu umplătură
  - Rotating Disc Contactor
  - Graesser Contactor
  - Coloane Karr (licenţa Montz)
  - Mixer-Settler
  - Coloane cu fund în formă de clopot
  - Absorbitoare pentru HCl, SO_3, SO_2 şi altele
- Aparate complete pentru producţie, laborator şi tehnică, ca de ex.:
  - Vaporizatoare cu rotaţie
  - Aparate pentru distilarea apei
  - Vaporizatoare Sambay
  - Aparate de rectificare din sticlă şi email
  - Agitatoare mecanice
  - Pompe pentru aburi
- Pompe centrifugă rezistente la coroziune, pentru toate ramurile industriale din sticlă, PTFE şi pentru toate metalele nobile.
- Pompe de dozaj rezistente la coroziune.
- Schimbătoare de căldură de tot felul din sticlă şi metale nobile.
- Armături din sticlă de silicat de bor, între altele robinete de tot felul inclusiv supape de siguranţă, termometre rezistente, măsurătoare pentru curentul apei, filtre pentru conducte şi instrumente regulătoare cu automatizare completă.
- Aparature didactice pentru tehnica chimică la universităţi, şcoli profesionale şi pentru centrele de perfecţionare ale industriei.
- Sisteme complete de conducte din sticlă de silicat de bor.

Vă informăm cu plăcere în cursul tîrgului internaţional de mostre Nr. IV la Bucureşti asupra posibilităţilor de construcţie ale aparatelor de sticlă.
Vă rugăm a ne vizita în

Hala A/3 (galerie)
Stand 401

industrial central for chemical fertilizers

CRAIOVA—ROMANIA

Produces and delivers by its units

COMPRESSED AND CONDENSED GAS

liquid and compressed oxygen, liquid and compressed nitrogen, liquid carbon dioxide, liquid sulphur dioxide, argon

ACIDS

nitric acid, technical synthetic acetic acid, sulphonic benzene acid, hexasilicofluoric acid, zootechnical nicotinic acid, vitriolic acid, vitriol oil, battery oil, sulpho nitric acids

BASES

liquid ammonia, ammonia solution 25%

SALTS

technical ammonium nitrate, sodium nitrate – technical and food grade, technical sodium nitrite, zinc nitrate, ammonium bicarbonate – technical and food grade, lean materials, diammonium phosphate, disodic phosphate, monopotassium phosphate, trisodium phosphate, potassium and sodium pyrosulphites; ammonium, sodium and hydrazine sulphates; sodium sulphite; aluminium fluoride, sodium silicofluoride, sodium hexametaphosphate; neutral sodium pyrophosphate; degreasing and phosphating salt; superphosphate for the food industry

MINERAL FERTILIZERS

ammonium nitrate; calcium ammonium nitrate; complex liquid fertilizers; dressed fertilizers, organo-mineral fertilizers, complex granulated fertilizers, calcium ammonium nitrate, ordinary and concentrated superphosphate; urea

PIGMENTS

ultramarine blue, zinc oxide

PRODUCTS FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY

vinyl acetate monomer, acetic and formic aldehyde, aniline, benzene nitrocompounds: metadinitrobenzene, mono nitro-ethylenebenzene, nitrobenzene; toluene nitrocompounds: *o*-nitrotoluene, *p*-nitrotoluene, dinitrotoluene; α-nitronaphthalene; nitrocellulose; nitroglycerine; hexamethylenetetramine, hydrazine hydrate, phenol

ORGANIC SOLVENTS

butyl and methyl acetates; synthesis methanol: technical synthesis *n*-butanol

PHOTOSENSITIVE MATERIALS

photo paper

PLASTICS AND SYNTHETIC RESINS

aminoplast; celluloid, bakelite, fenocord; fenoplast C; fugolag, novolac, polyvinyl acetate, plastified and non plastified assortments, polyvinyl alcohol; resol; phenol-formaldehyde adhesives; urea-formaldehyde adhesives; furan resins and hardeners, phenol resins; plastified phenol-formaldehyde resin; highly acid and highly basic ion exchangers, slightly acid ion exchangers.

PRODUCTS FOR THE PHARMACEUTIC INDUSTRY

pharmaceutical nicotinic acid, isonicotinic acid, alpha-picolin, methyl-ethyl-pyridine, paraldehyde, technical urea

CATALYSTS

for ammonia synthesis, carbon oxide conversion, methan conversion, gas desulphurization, sulphur dioxide oxidation, vinyl acetate synthesis, crotonaldehyde hydrogenation, petroleum products hydrofining, hydrodesulphurization of petroleum distilates, ethylene oxidation

VARIOUS PRODUCTS

phosphatic emulsifiers for molten cheese; impermeabilizing agents and quick "calora" cement hardeners, thermorigid pressed articles, nitrox 14 – insecticide, sodium hydroxy methan sulphinate – textile aid; blasting powders

The products are exported by

D A N U B I A N A

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE

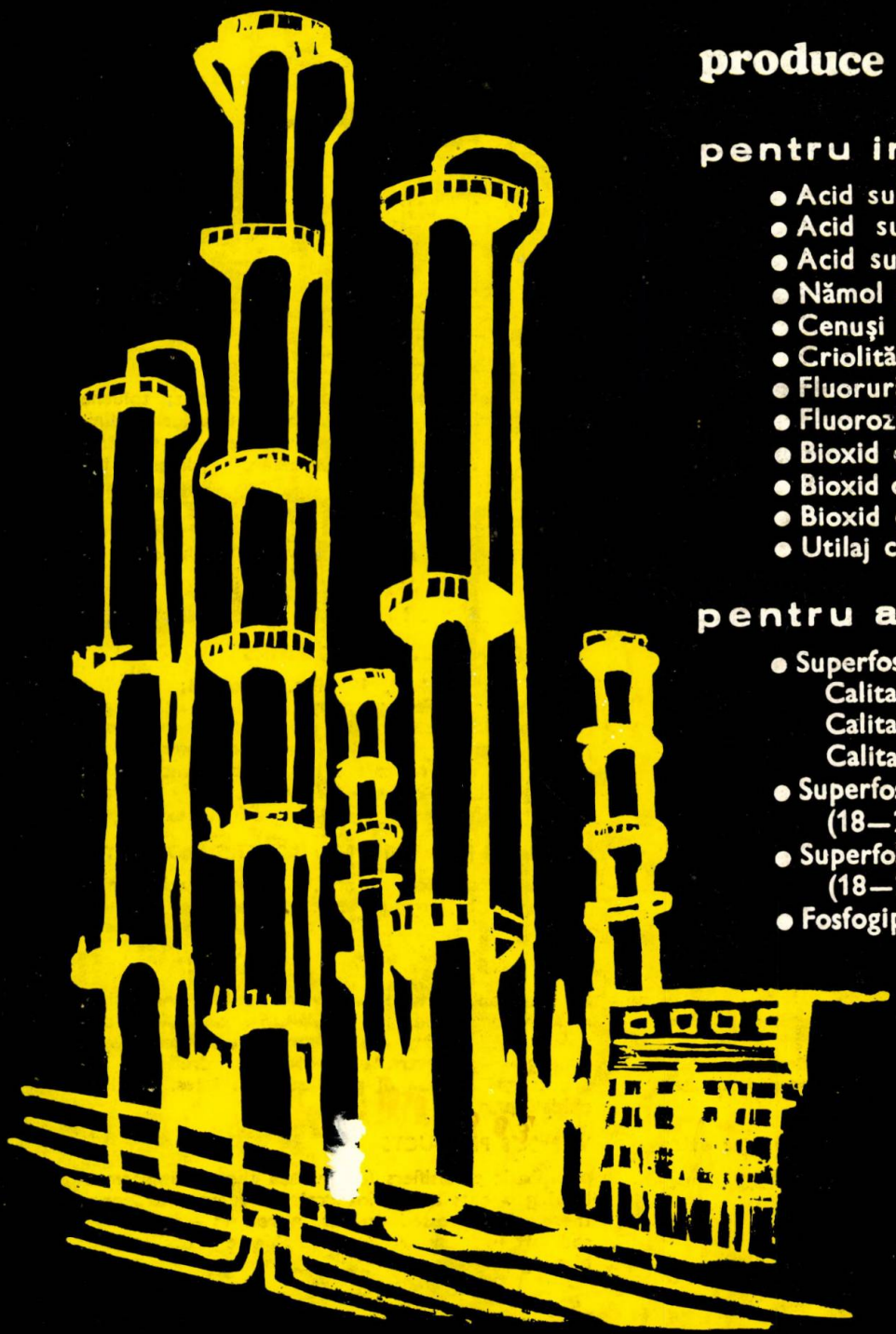
202 A, Spl. Independenței; Telephone: 495060

Telex: 11489, 11748, 11842 DANAZ-R

P.O.B.: 3250; Cables: DANAZ-R

Bucharest — ROMANIA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuşi de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluorozirconat de potasiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)
- Fosfogips — amendament

CICh
NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA